

Keimbildung und Kristallwachstum
in Ausgangsgläsern handelsüblicher
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glaskeramiken

von
Ulrich Schiffner

Erlangen 1984

Keimbildung und Kristallwachstum in Ausgangsgläsern handelsüblicher $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glaskeramiken

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg

zur Erlangung des Grades

DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt von
Ulrich Schiffner

Erlangen 1984

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	29.06.1984
Tag der Promotion:	09.11.1984
Dekan:	Prof. G. Vetter
Berichterstatter:	Prof. H.A. Schaeffer
	Prof. W. Blum

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Glaskeramik	4
2.1. Herstellung und Eigenschaften	4
2.2. Glaskeramik aus dem System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	7
2.3. Heißnachverarbeitung	10
3. Theoretische Grundlagen von Keimbildung und Kristallwachstum	12
3.1. Homogene stationäre Keimbildung	12
3.2. Homogene nicht-stationäre Keimbildung	28
3.3. Heterogene Keimbildung	35
3.4. Die Rolle der Keimbildner	38
3.5. Kristallwachstum	41
4. Experimenteller Teil	45
4.1. Probenmaterial	45
4.2. Versuchsapparatur für Kurzzeitemperaturen zur Bestimmung von Keimbildung und Kristallwachstum	49
4.3. Keramisierungen	54
4.4. Röntgenographische Untersuchungen	55
4.5. Untersuchung der Transmission	56
4.6. Untersuchungen mit der DTA	58
5. Ergebnisse und Diskussion	63
5.1. Keimbildung und Kristallwachstum in Ausgangsgläsern handelsüblicher Glaskeramiken	63
5.1.1. Keimbildung	63
5.1.1.1. Keimbildung in Glas 1	63
5.1.1.2. Keimbildung der Gläser 2 und 3 und Vergleich mit Glas 1	72

5.1.1.3.	Einfluß der Entwicklungstemperatur auf die Kristalldichte	76
5.1.1.4.	Einfluß der Temperaturvorgeschichte des Glases auf die Keimbildungskinetik	80
5.1.2.	Kristallwachstum	88
5.1.2.1.	Kristallwachstum einzelner Kristalle	88
5.1.2.2.	Gesamtkristallisation eines Glaskeramik-Ausgangsglases	91
5.1.3.	Einfluß der Keimbildung auf die Transmission einer Glaskeramik	97
5.1.4.	Untersuchung der Keimbildung mit der DTA	101
5.2.	Variation der Keimbildnerkonzentration	106
5.2.1.	Keimbildung und Kristallwachstum in Gläsern mit unterschiedlichen Keimbildnergehalten	106
5.2.1.1.	TiO ₂ -variierte Gläser	106
5.2.1.2.	ZrO ₂ -variierte Gläser	111
5.2.1.3.	TiO ₂ /ZrO ₂ -variierte Gläser	114
5.2.1.4.	Diskussion	116
5.2.2.	Eigenschaften der umgewandelten, keimbildnervariierten Gläser	120
5.2.2.1.	TiO ₂ -variierte Gläser	122
5.2.2.2.	ZrO ₂ -variierte Gläser	124
5.2.2.3.	TiO ₂ /ZrO ₂ -variierte Gläser	126
5.2.2.4.	Diskussion	128
6.	Zusammenfassung	132
7.	Literaturverzeichnis	136

1. Einleitung

Die zentrale Rolle bei der Herstellung von Glaskeramiken spielt das Kristallisationsverhalten der Glaskeramik-Ausgangsgläser. Es wird gemeinsam durch die Keimbildung und das Kristallwachstum bestimmt. Dem Keimbildungsprozeß kommt in der Regel die entscheidendere Bedeutung zu, da sowohl die Verarbeitbarkeit des Glases als auch die Eigenschaften des Glaskeramikendprodukts in wesentlich stärkerem Maß vom Keimbildungsvermögen des Ausgangsglases als von der Kristallwachstumsgeschwindigkeit abhängen.

Einerseits ist ein starkes Keimbildungsvermögen der Ausgangsgläser notwendig, um hochwertige Glaskeramikmaterialien zu erhalten, andererseits führt das starke Keimbildungsvermögen naturgemäß zu einer deutlichen Verminderung der Kristallisationsfestigkeit des Glases, so daß bereits bei der Verarbeitung leicht unerwünschte Kristallisation auftreten kann. Eine weitere Folge des starken Keimbildungsvermögens besteht im allgemeinen darin, daß Glaskeramik-Ausgangsgläser für eine Heißnachverarbeitung, also zum Beispiel ein nachträgliches Umformen, wenig geeignet sind, da beim Aufheizen des Glases die Entstehung von Keimen und infolgedessen das Wachsen von Kristallen nur schwer zu vermeiden ist.

Die Heißnachverarbeitbarkeit von Glaskeramik-Ausgangsgläsern ist jedoch von großem Interesse, da hierdurch die Formen von Glaskeramikteilen stärker variiert und damit die Einsatzmöglichkeiten von Glaskeramiken wesentlich erweitert werden könnten.

Zur technischen Beherrschung der Glaskeramikherstellung ist eine möglichst genaue Kenntnis des Keimbildungsverhaltens und des Kristallwachstums der Ausgangsgläser erforderlich. Keimbildung und Kristallwachstum sind bei Glaskeramik-Ausgangsgläsern jedoch wegen des starken Keimbildungsvermögens und einer oft starken gegenseitigen Überlagerung experimentell sehr schwer zugänglich. Aus diesem Grund liegen an Glas-

keramik-Ausgangsgläsern im Gegensatz zu herkömmlichen Gläsern praktisch keine Untersuchungen vor, die die Bestimmung von Keimbildungsraten und Kristallwachstumsgeschwindigkeiten zum Inhalt haben.

Bisher wurden Rückschlüsse auf das Keimbildungsvermögen von Ausgangsgläsern hauptsächlich indirekt aus Versuchen, die Aufschluß über die Kristallisation als Gesamtprozeß geben, aus Relativmessungen zwischen mehreren Gläsern oder aus den Eigenschaften der umgewandelten Gläser gezogen. Mit diesen Verfahren konnten jedoch keine genaueren Kenntnisse über das Keimbildungsverhalten der Gläser gewonnen werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die Keimbildung und das Kristallwachstum in Ausgangsgläsern handelsüblicher $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glaskeramiken bestimmt.

Den experimentellen Untersuchungen geht eine ausführliche Darstellung und kritische Analyse der theoretischen Vorstellungen über den Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozeß in Gläsern voraus. Die Keimbildungs- und Kristallwachstumsuntersuchungen erfolgen mit Hilfe einer Versuchsanlage, die es ermöglicht, trotz des starken Keimbildungsvermögens der Gläser beide Prozesse getrennt voneinander und quantitativ zu bestimmen. Im Vordergrund der Betrachtungen stehen dabei die Kinetik des Keimbildungsprozesses und insbesondere der Beginn der Keimbildung im Glas.

Um Rückschlüsse auf die Keimbildungsbedingungen zu erhalten, die zu einer optimalen Umwandlung des Ausgangsglases führen, wird der Einfluß der Keimbildung im Glas auf die Lichtdurchlässigkeit der Glaskeramik studiert.

Ferner erfolgt eine Untersuchung der Keimbildung mit Hilfe der Differentialthermoanalyse.

Weiterhin wird der Einfluß von Veränderungen der Konzentration der Keimbildnerkomponenten TiO_2 und ZrO_2 auf die Keim-

bildung und das Kristallwachstum untersucht. Hierbei ist unter anderem die Frage von Interesse, ob sich durch eine Variation der Keimbildnergehalte Voraussetzungen für eine bessere Weiterverarbeitbarkeit der Ausgangsgläser schaffen lassen. An Hand von makroskopischen Eigenschaften der unter verschiedenen Bedingungen umgewandelten keimbildnervariieren Gläser wird schließlich geprüft, inwieweit trotz der Keimbildnerveränderungen eine Umwandlung in jeweils brauchbare Glaskeramiken möglich ist.



2. Glaskeramik

2.1. Herstellung und Eigenschaften

Glaskeramik ist ein polykristallines Material, das durch gesteuerte Kristallisation geeigneter Gläser entsteht. Glaskeramiken zeichnen sich durch ein homogenes, feinkörniges Gefüge aus. Der Volumenanteil der Kristallphase beträgt im allgemeinen zwischen 50 und 90 %, der Rest besteht aus Glasphase. Die Kristallitgrößen liegen je nach Glaskeramikttyp im Bereich zwischen ca. 20 nm und einigen μm ; daraus folgen Kristallitdichten von etwa 10^{10} bis 10^{15} Kristallite $\cdot \text{mm}^{-3}$.

Der Herstellungsprozeß von Glaskeramik umfaßt zwei Verfahrensschritte, die in Abbildung 2.1 dargestellt sind.

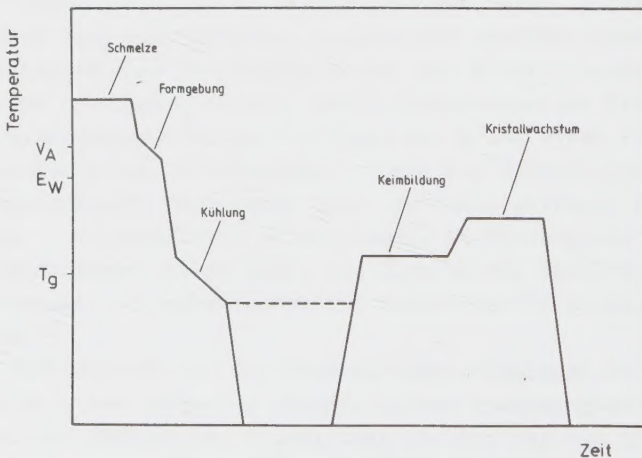


Abbildung 2.1

Schematische Darstellung der Temperaturführung bei der Glaskeramikherstellung

(T_g = Transformationstemperatur, E_W = Erweichungspunkt, V_A = Verarbeitungstemperatur)

Zunächst erfolgt die herkömmliche Glasherstellung über Schmelze und Formgebung. Daran schließt sich - entweder unmittelbar oder nach vorheriger Abkühlung - eine charakteristische Temperaturbehandlung - die sogenannte Keramisierung - an, um das Glas in einen überwiegend kristallinen Körper zu überführen. Die Keramisierung setzt sich in der Regel aus einer Keimbildungsstufe zur Schaffung von Keimen sowie einer Kristallwachstumsstufe zur Ausbildung des Glaskeramikgefüges zusammen.

Um die oben erwähnten, hohen Kristallitdichten in der Glaskeramik zu erhalten, ist eine starke Volumenkeimbildung im Glas notwendig. Diese wird erreicht, indem einerseits dem Ausgangsglas Keimbildnerkomponenten zugegeben werden, durch die die Zahl der während der Keimbildungsbehandlung entstehenden Keime entscheidend erhöht wird, und andererseits eine Temperaturführung beim Keramisierungsprozeß gewählt wird, die den Abhängigkeiten von Keimbildung und Kristallwachstum von der Temperatur Rechnung trägt. In Abbildung 2.2 ist der typische Verlauf der Keimbildungs- und Kristallwachstumskurve nach Tammann [1] dargestellt.

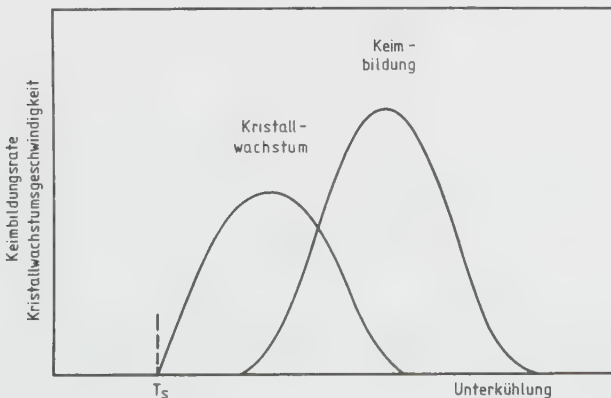


Abbildung 2.2

Abhängigkeit der Keimbildungsrate und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit von der Unterkühlung (schematisch)

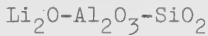
(T_S = Schmelzpunkt; Unterkühlung: $\Delta T = T_S - T$)

Zur Erzeugung großer Keimdichten muß die Keimbildungsbehandlung bei Temperaturen erfolgen, bei denen eine starke Keimbildung, zugleich aber ein möglichst geringes Kristallwachstum vorliegt. Erst wenn eine große Zahl von Keimen im Glas entstanden ist, wird bei einer höheren Temperatur das Wachsen der Keime zu Kristalliten ermöglicht.

Die chemische Zusammensetzung der Ausgangsgläser der meisten technischen Glaskeramiken ist sehr komplex, da die Anforderungen an die Gläser hinsichtlich Schmelzverhalten, Verarbeitung und Kristallisation oft nur durch eine Vielzahl von Komponenten erfüllt werden. Aus diesem Grund kristallisieren häufig keine Kristalle stöchiometrisch reiner Zusammensetzung, sondern vielmehr Mischkristalle aus, die sich nur durch komplizierte polynäre Oxidsysteme beschreiben lassen. In vielen Glassystemen handelt es sich bei diesen Mischkristallen darüber hinaus um metastabile Kristallphasen, die erst durch eine zusätzliche thermische Behandlung in stabile Phasen überführt werden können.

Glaskeramiken zeichnen sich auf Grund ihres strukturellen und chemischen Aufbaus durch eine Reihe besonderer Eigenschaften aus. Durch das kristalline Gerüst besitzen Glaskeramiken eine höhere Temperaturbeständigkeit als Gläser gleicher Zusammensetzung. Von herkömmlichen Keramiken unterscheiden sie sich außer durch die Feinkörnigkeit durch ihr vollkommen porenfreies Gefüge. Manche Glaskeramiken weisen zusätzlich eine ähnlich hohe Lichtdurchlässigkeit wie Glas auf. Weitere Eigenschaften der Glaskeramiken wie zum Beispiel Festigkeit, chemische Resistenz, thermische Ausdehnung und verschiedene elektrische Eigenschaften werden entscheidend durch die Art und Menge der in ihnen enthaltenen Kristall- und Glasphase bestimmt. Durch geeignete Wahl der Glaszusammensetzung und der Keramisierungsbedingungen können daher gezielt Glaskeramiken hergestellt werden, die bestimmte Eigenschaften oder gar Kombinationen verschiedener Eigenschaften besitzen.

2.2. Glaskeramik auf der Basis des Dreistoffsystems



Im ternären Stoffsystem $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ gibt es ein Gebiet mit kristallinen Verbindungen, die sich durch extrem kleine oder gar negative thermische Ausdehnung auszeichnen. Zu ihnen gehören der Hochspodumen und der Hoheukryptit (siehe Abbildung 2.3). Glaskeramiken, die diese Kristallphasen oder diesen Kristallphasen ähnliche Verbindungen enthalten, haben wegen ihrer geringen thermischen Ausdehnung und der daraus resultierenden hohen Temperaturwechselbeständigkeit große technische Bedeutung erlangt.

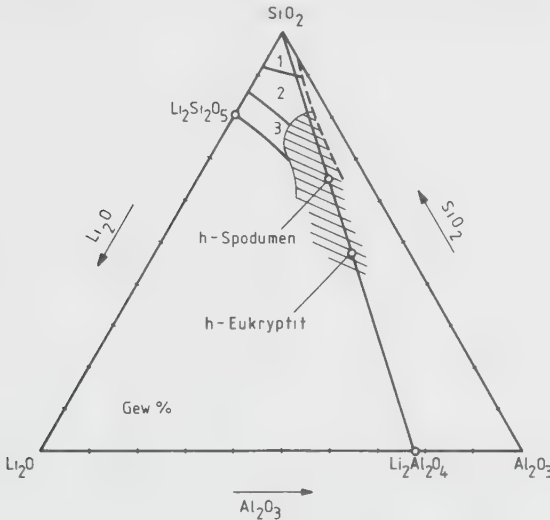


Abbildung 2.3

Dreistoffsystem $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ nach Smoke[2]

(schraffiertes Feld = Verbindungen mit geringer thermischer Ausdehnung; 1= Cristobalit, 2= Trydimit, 3= Lithiumdisilicat)

Hochspodumen und Hocheukryptit zeigen beide eine Ausdehnungsanisotropie. Ein jeweils positiver Ausdehnungskoeffizient in der einen und ein negativer Ausdehnungskoeffizient in der anderen Achsenrichtung führen in der Summe beim Hochspodumen zu einer positiven Volumendehnung, beim Hocheukryptit hingegen zu einer geringen negativen Volumendehnung (Tabelle 2.1). Da die Kristallite der Glaskeramik in eine Glasmatrix eingebettet sind, die eine positive Ausdehnung besitzt, können bei einer eukryptithaltigen Glaskeramik Gesamtausdehnungskoeffizienten α erzielt werden, die je nach Mengenverhältnis von Kristall- und Glasphase innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls nahe $\alpha = 0$ liegen.

Kristallphase	Zusammensetzung	Kristallsystem	thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{25/1100} \cdot 10^{-6} (K^{-1})$
h-Eukryptit	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	hexagonal	$\alpha_a = + 7,9$ $\alpha_c = -15,2$ $\alpha_{vol} = - 1,5$
h-Spodumen	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	tetragonal	$\alpha_a = - 2,0$ $\alpha_c = + 6,4$ $\alpha_{vol} = + 2,3$

Tabelle 2.1

Eigenschaftsdaten von Hocheukryptit und Hochspodumen[3,4]

Hocheukryptit und Hochspodumen stellen strukturell "gestopfte" Gerüstsilicate dar[5,6]. Der Hocheukryptit läßt sich von der Hochquarzstruktur, der Hochspodumen von der Keatitstruktur ableiten, indem jeweils ein Teil der Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen ersetzt wird. Zum Ladungsausgleich werden Li^+ -Ionen in die Hohlräume des Gerüsts eingebaut (gestopft). Jede der beiden Kristallphasen bildet für sich mit SiO_2 auf dem pseudobinären Schnitt $Li_2Al_2O_4 - SiO_2$ (s. Abb. 2.3) eine lückenlose Mischkristallreihe, so daß im Glas gewöhnlich Mischkristalle

des Hochquarzes bzw. des Keatits entstehen. Dabei kristallisieren die Hochquarz-Mischkristalle als eine metastabile Kristallphase aus dem Glas aus. Erst bei höheren Temperaturen gehen sie in die stabilen Keatit-Mischkristalle über. Der Existenzbereich der Hochquarz-Mischkristallphase ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

Bei beiden Mischkristallarten sind noch eine Reihe weiterer Substitutionsmöglichkeiten vorhanden. Zu diesen zählen in erster Linie der Einbau von Mg^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen an Stelle des Einbaus von Li^{+} -Ionen sowie der Ersatz von Si^{4+} - durch P^{5+} -Ionen. Hierdurch lassen sich durch Zugabe geeigneter Komponenten zum Ausgangsglas die chemische Zusammensetzung und folglich die Eigenschaften der Kristallphasen variieren. Diesbezügliche Untersuchungen an Hochquarz-Mischkristallen wurden von Petzoldt [6-8] durchgeführt.

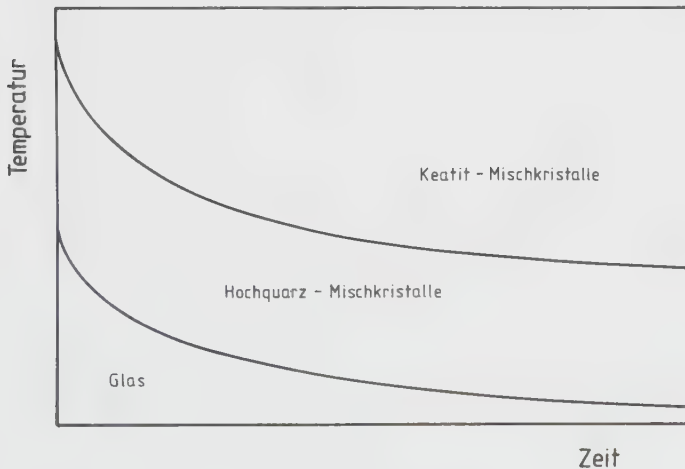


Abbildung 2.4

Existenzbereich der Hochquarz-Mischkristalle (schematisch) [7]

2.3. Heißnachverarbeitung

Die Form von Gegenständen aus Glaskeramik ist in erster Linie durch die Art des Formgebungsprozesses der Glasschmelze bestimmt. Weitere Formänderungen können in der Regel nur durch nachträgliche, oft sehr aufwendige mechanische Bearbeitungen des fertig umgewandelten Glaskeramikteils erzielt werden.

Um in einfacherer Weise Teile aus Glaskeramik mit komplizierteren Formen herzustellen, wäre neben der herkömmlichen Glasformgebung eine zusätzliche Heißnachverarbeitung erforderlich. Zu einer solchen Heißnachverarbeitung wird das Werkstück auf Temperaturen erhitzt, bei denen die Viskosität des Materials ein Umformen zuläßt. Da wegen des starren kristallinen Gerüsts die Viskositäten von Glaskeramiken wesentlich höher als die gewöhnlicher Gläser sind und infolgedessen die zur Erweichung benötigten Temperaturen so hoch wären, daß der kristalline Zustand der Glaskeramik zerstört würde, können an fertig umgewandelten Glaskeramiken keine Heißnachverarbeitungen durchgeführt werden. Aus diesem Grund müssen Heißnachverarbeitungen vor der Keramisierung an den Ausgangsgläsern erfolgen.

Der Erweichungspunkt der Glaskeramik-Ausgangsgläser aus dem System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ liegt gewöhnlich oberhalb des Keimbildungsbereichs dieser Gläser. Beim Aufheizen muß daher dieser Bereich durchfahren werden. Hierbei können leicht Keime entstehen, die dann bei höheren Temperaturen, bei denen das Umformen erfolgt, zu Kristallen wachsen. Bei sehr stark keimenden Gläsern ist eine Bildung von Kristallen kaum zu vermeiden, selbst wenn mit hohen Aufheizgeschwindigkeiten gearbeitet wird, um die Verweilzeit im Keimbildungsbereich möglichst kurz zu halten. Wichtig bei einer Heißnachverarbeitung ist jedoch gerade die Vermeidung von Kristallisation. Bereits wenige Kristalle im Glas können während der nachfolgenden Keramisierung wegen der Ausdehnungsunterschiede zwischen Glasphase und Kristall zur Zerstörung des Werkstücks führen.

Aus diesem Grund sind nur solche Glaskeramik-Ausgangsgläser für eine Heißnachverarbeitung geeignet, deren Keimbildungsvermögen zwei gegenläufigen Forderungen genügt. Einerseits muß es so gering sein, daß bei einem schnellen Aufheizen keine Keime entstehen, andererseits dennoch so stark, daß bei der anschließenden Keramisierung eine genügend feinkörnige Glaskeramik erhalten wird. Voraussetzung für eine gezielte Herstellung von Gläsern mit einem derartigen Keimbildungsverhalten ist die genaue Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten von Keimbildung und Kristallwachstum.

3. Theoretische Grundlagen von Keimbildung und Kristallwachstum

3.1. Homogene, stationäre Keimbildung

Die ersten systematischen Untersuchungen zur Kristallisation von Gläsern gehen auf Tammann (1903, 1923) [9, 10] zurück. Er entdeckte, daß der Übergang von einer Schmelze in den kristallinen Zustand aus zwei getrennten Vorgängen - der Keimbildung und dem Kristallwachstum - besteht. Beim Abkühlen einer Schmelze setzt nach Unterschreitung des Schmelzpunktes noch keine spontane Kristallisation ein, da sich in der unterkühlten Schmelze zuerst Keime - submikroskopische, kristalline Aggregate einer bestimmten Größe - bilden müssen, auf denen das Wachsen der Kristalle erfolgen kann. In Abbildung 2.2 (Kap. 2.1.) war die Abhängigkeit der Keimbildungsrate (Keime pro Volumen- und Zeiteinheit) und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit (Länge pro Zeiteinheit) von der Unterkühlung der Schmelze dargestellt. Unterhalb des Schmelzpunktes existiert eine Unterkühlungszone (Ostwald-Miers-Bereich), in der zwar Kristalle weiterwachsen, jedoch keine Entstehung von Keimen nachgewiesen werden konnte. Von Kleber (1962) [11] wird als Ursache für diesen Bereich die Kinetik des Keimbildungsprozesses, d.h. die zu geringen Keimbildungsraten bei diesen Temperaturen angesehen, während Stookey (1957) [12] darauf hinweist, daß kristalline Keime auf Grund ihrer Kleinheit einen niedrigeren Schmelzpunkt als makroskopische Kristalle besitzen und daher in diesem Temperaturbereich nicht existent sind. Die Größe der beiden Kurven und ihre Lage zueinander sind ein Kriterium für die Glasbildung beim Abkühlen einer Schmelze. Glasigkeit wird umso leichter erreicht, je geringer die Keimbildungsraten und die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten sind, und je weiter ihre Maxima voneinander entfernt liegen.

Erst einige Zeit nach Tammanns experimentellen Befunden gelangen befriedigende, theoretische Ansätze für die Keimbildung und das Kristallwachstum. Die Vorstellungen, die der

klassischen Keimbildungstheorie zugrunde liegen, gehen im wesentlichen auf Volmer & Weber (1926) [13] und Becker & Döring (1935) [14] zurück. Sie beschreiben zunächst einfache Keimbildungsphänomene wie die Kondensation aus einer reinen Gasphase. Um eine übersichtliche mathematische Formulierung des Keimbildungsproblems zu ermöglichen, werden noch eine Reihe vereinfachender Annahmen gemacht. Das gilt vor allem für die Übertragung von Eigenschaften und thermodynamischen Parametern makroskopischer Körper auf Mikrostrukturen, die aus nur wenigen Atomen bestehen können. Beispielsweise wird von der Bildung kleiner Kondensationströpfchen ausgegangen, die eine definierte Oberfläche und eine spezifische, vom Krümmungsradius der Oberfläche unabhängige Oberflächenspannung besitzen.

Turnbull & Fisher (1949) [15] wenden die Keimbildungstheorie auch auf den Phasenübergang flüssig/fest an und beschreiben die Erstarrung reiner Metallschmelzen. Hierbei sind gegenüber der Gaskondensation zusätzlich die Anisotropie der kristallinen Keime und vor allem eine Aktivierungsenergie für die atomaren Transportprozesse in der Schmelze zu berücksichtigen. Ungeachtet dessen bleiben jedoch die Grundformen der mathematischen Gleichungen erhalten.

Im folgenden werden die Überlegungen der Keimbildungstheorie am Beispiel der Kristallisation einer einkomponentigen Glas-schmelze dargestellt. Dabei stehen entsprechend der klassischen Theorie der Keimbildung zunächst die energetischen Faktoren im Vordergrund. Auf die kinetischen Einflüsse, die bei hochviskosen Schmelzen eine entscheidende Rolle spielen, wird anschließend eingegangen.

Da es das Ziel dieser Betrachtung ist, die Gesetzmäßigkeit der Keimbildung zu erkennen, und nicht, einzelne Größen möglichst exakt zu erfassen, werden die vereinfachenden Annahmen, die der Keimbildungstheorie zugrunde liegen, weitgehend übernommen. Am Schluß werden sie einer kritischen Analyse unterzogen.¹⁾

1) Die theoretischen Ausführungen basieren vorwiegend auf den Darstellungen der Keimbildungstheorie von Christian [16] und Toschev & Gutzow [17, 18].

Die Bildung einer kristallinen Phase in einer metastabilen Schmelze ist durch einen negativen Wert der freien Gibbs'schen Reaktionsenthalpie gekennzeichnet ($\Delta g < 0$). Diesem Energiegewinn durch die Phasenumwandlung wirkt die zur Schaffung der Grenzfläche zwischen Schmelze und neuer Phase aufzuwendende Energie entgegen. Für die gesamte freie Keimbildungsenthalpie gilt daher unter der Annahme einer Kugelgestalt des Keims

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta g_m}{V_m} + 4 \pi r^2 \sigma \quad (\Delta g_m < 0) \quad (3.1)$$

mit Δg_m = Änderung der freien Energie pro Mol
beim Phasenübergang

V_m = Molvolumen

r = Keimradius

σ = Oberflächenspannung

Durch die Bedingung $\partial \Delta G / \partial r = 0$ erhält man den kritischen Radius eines Keims

$$r_c = - \frac{2 \sigma V_m}{\Delta g_m} \quad (\Delta g_m < 0) \quad (3.2)$$

und aus den Gleichungen 3.1 und 3.2 die maximale Keimbildungsenthalpie, die zur Entstehung eines kritischen Keims aufzuwenden ist.

$$\Delta G_c = \frac{16 \pi}{3} \frac{\sigma^3 V_m^2}{\Delta g_m^2} \quad (3.3)$$

Die treibende Kraft für die Phasenumwandlung Δg_m ist durch

$$\Delta g_m = - \Delta H_m \left(\frac{T_s - T}{T_s} \right) - \Delta c_p \left[(T_s - T) - T \ln \left(\frac{T_s}{T} \right) \right] \quad (3.4)$$

mit ΔH_m = molare Schmelzwärme

T_s = Schmelzpunkt

Δc_p = Differenz der spezifischen Wärme
zwischen Glas- und Kristallphase

gegeben [19]. Bei einfachen Systemen und nicht zu großen Unterkühlungen kann Δg_m auch näherungsweise durch

$$\Delta g_m = - \Delta H_m \left(\frac{T_s - T}{T_s} \right) \quad (3.5)$$

ausgedrückt werden. Aus den Gleichungen 3.2 und 3.3 geht mit der Verwendung von Gleichung 3.5 die Temperaturabhängigkeit des kritischen Radius und der maximalen Keimbildungsarbeit hervor

$$r_c(T) = \frac{2\sigma V_m T_s}{\Delta H_m} \cdot \frac{1}{(T_s - T)} \quad (3.6.1)$$

$$\Delta G_c(T) = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3 V_m^2 T_s^2}{\Delta H_m^2} \cdot \frac{1}{(T_s - T)^2} \quad (3.6.2)$$

Mit steigender Temperatur bzw. abnehmender Unterkühlung wachsen r_c und ΔG_c an und werden bei Erreichen des Schmelzpunktes unendlich groß.

Abbildung 3.1 zeigt die freie Keimbildungsenthalpie ΔG in Abhängigkeit vom Keimradius nach Gleichung 3.1 bei verschiedenen Temperaturen. Als Beispiel wurden hierbei die thermodynamischen Daten des $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Glases nach Matusita & Tashiro [20] verwendet.

In der metastabilen Schmelze ($T < T_s$) ist das Wachstum von kristallinen Aggregaten mit $r < r_c$ mit einem Anstieg der freien Energie verbunden. Sie haben daher das Bestreben, sich wieder aufzulösen. Aggregate mit $r = r_c$ befinden sich mit der Schmelze in einem instabilen Gleichgewicht. Der Zerfall und ein weiteres Anwachsen sind gleich wahrscheinlich, da beide Vorgänge einen Energiegewinn zur Folge haben. Nur Aggregate mit $r > r_c$ sind in der Schmelze stabil, weil bei ihnen eine weitere Vergrößerung zu Energiegewinn führt. Aggregate, die kleiner als r_c sind, werden im allgemeinen als Embryonen, und solche, die r_c überschritten haben, als stabile Keime bezeichnet. In der stabilen Schmelze ($T > T_s$) ist keine treibende Kraft für die Phasenumwandlung vorhanden ($\Delta g_m > 0$). Ein Anwachsen

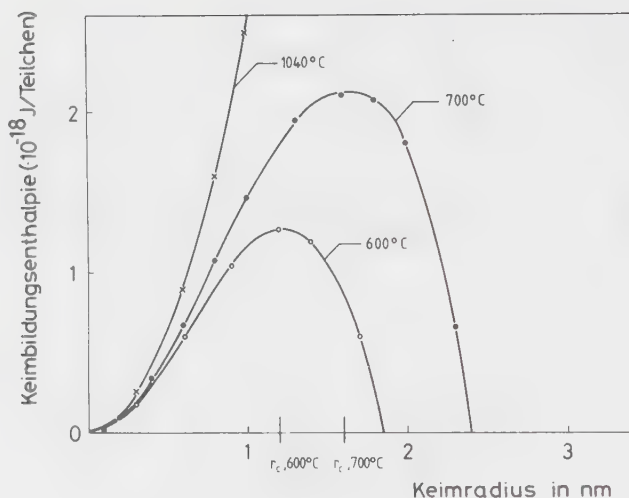


Abbildung 3.1

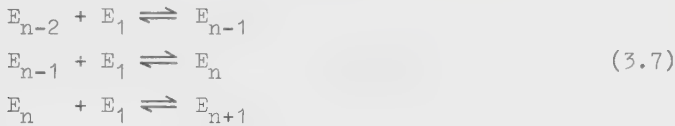
Abhängigkeit der freien Keimbildungsenthalpie vom Keimradius nach Gleichung 3.1 (T_s von $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_3$ -Glas : 1033°C [20])

von Embryonen ist in jedem Fall mit einem starken Zuwachs der freien Energie verknüpft, so daß entstehende Embryonen schnell wieder zerfallen.

Die Ursache für die Bildung von Embryonen, die nach den bisherigen Erläuterungen der thermodynamischen Tendenz widerspricht, sieht Volmer[21] in lokalen, molekularen Schwankungen, die in einem sich im Gleichgewicht befindlichen System fortlaufend stattfinden. Solche Schwankungen - auch heterogene Fluktuationen genannt - beinhalten einen ständigen Hin- und Hertransport von Molekülen und Energie von einem Ort des Systems zu einem anderen. Dadurch entstehen Mikrobereiche, die in ihrer Teilchendichte und -anordnung nicht mehr der homogenen Mutterphase entsprechen, sondern bereits als Teile einer neuen Phase angesehen werden können. Solche Mikrobereiche sind der Ausgangspunkt für die Bildung von Embryonen.

Das Wachsen von Embryonen kann als Kettenprozeß vieler kleiner Fluktuationen aufgefaßt werden. Da eine spontane Zusammenlagerung von größeren Aggregaten wenig wahrscheinlich ist, werden zur Vereinfachung im folgenden nur die Übergänge zwischen Embryonen betrachtet, die eine Anlagerung oder Abspaltung einzelner Teilchen darstellen. Als Teilchen werden dabei die kleinsten Baueinheiten für die kristalline Keimphase bezeichnet.¹⁾

Ist E_n ein Embryo der Größe n (n = Teilchenzahl) und E_1 ein einzelnes Teilchen, kann der Prozeß, der zum Aufbau eines Embryos führt, durch



mit $1 < n \leq i < n_c$ $i = 0, 1, 2, 3, \dots$
 n_c = kritische Größe

ausgedrückt werden. Jede Fluktuation stellt einen reversiblen Prozeß dar, so daß ein Embryo ständig wachsen oder schrumpfen kann.

In einer stabilen Schmelze ($T > T_g$) ist entsprechend Abbildung 3.1 die Größenzunahme von Embryonen in jedem Fall mit einem Anwachsen der freien Energie verbunden. Die Wahrscheinlichkeit für die Anlagerung eines Teilchens an einen bestehenden Embryo ist umso geringer, je höher der mit dieser Fluktuation verbundene Energieaufwand ist. Folglich wird die Zahl von Embryonen einer bestimmten Größe mit wachsendem n abnehmen.

1) Bei den folgenden Betrachtungen ist es anschaulicher, die Größe der Embryonen nicht durch den Radius r , sondern durch die Anzahl n der in ihnen enthaltenen Teilchen zu beschreiben. Die Gleichungen 3.1 und 3.2 lauten in diesem Fall [16]

$$\Delta G = n \Delta g + \kappa n^{2/3} \quad \text{und} \quad n_c = (2\kappa\sigma/3\Delta g)^3$$

mit Δg = Unterschied der freien Energie zwischen Glas- und Kristallphase

κ = Formfaktor (für sphärische Embryonen $\kappa = (36\pi V_m^2)^{1/3}$)

Die Anzahl von Embryonen der Größe n ist durch einen Boltzmannansatz gegeben

$$N_n = N_v \exp (- \Delta G_n / kT) \quad (3.8)$$

mit N_n = Zahl von Embryonen der Größe n
 N_v = Gesamtzahl aller Teilchen pro Volumen
 ΔG_n = freie Enthalpie zur Schaffung eines Embryos der Größe n

Bei jeder Temperatur oberhalb T_g liegt eine bestimmte, stabile und von der Zeit unabhängige Gleichgewichtsverteilung von Embryonen vor. Diese Verteilungen werden als stationär bezeichnet. Abbildung 3.2 zeigt stationäre Embryoverteilungen bei verschiedenen Temperaturen.

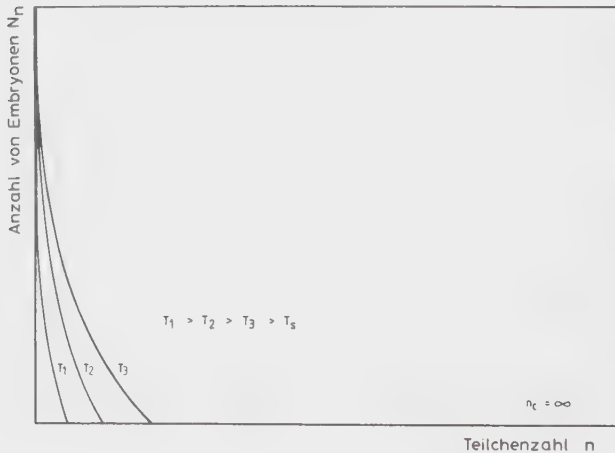


Abbildung 3.2

Stationäre Verteilungsfunktionen von Embryonen verschiedener Größe bei $T > T_g$ (schematisch)

Bei hohen Temperaturen liegen fast ausschließlich Embryonen aus nur wenigen Teilchen vor, da der Anstieg der freien Energie mit zunehmender Embryogröße sehr stark ist. Bei niedrigeren Temperaturen sind die Verteilungen geringfügig in Richtung größerer Embryonen verschoben.

Um die Bedingungen, die den stationären Zustand kennzeichnen, zu verdeutlichen, sei der Transfer von Teilchen zwischen zwei Embryonen der benachbarten Größen E_n und E_{n+1} näher betrachtet.

$$E_n + E_1 = E_{n+1} \quad (3.9.1)$$

$$E_{n+1} - E_1 = E_n \quad (3.9.2)$$

Unter der Annahme, daß bei Anlagerung und Abbau von Teilchen alle Plätze an der Oberfläche eines Embryos gleichberechtigt sind, ist der Nettotransfer für Gleichung 3.9.1 durch

$$I^+ = N_n D_n^+ \quad (3.10.1)$$

mit $D_n^+ = O_n q_n$ = Anbaurate von Teilchen an einen Embryo der Größe n

O_n = Oberfläche des Embryos der Größe n

q_n = Abbauwahrscheinlichkeit von Teilchen pro Zeit und Fläche

gegeben. Für den Nettotransfer von Gleichung 3.9.2 ergibt sich analog

$$I^- = N_{n+1} D_{n+1}^- \quad (3.10.2)$$

mit D_{n+1}^- = Abbaurrate von Teilchen von Embryonen der Größe $n+1$

Da sich bei der stationären Verteilung die Anzahl der Embryonen gleicher Größe nicht ändert

$$\frac{\partial N_n}{\partial t} = 0 \quad (3.11)$$

Die Bedingung des stationären Zustandes

$$I_n = I^+ - I^- = N_n D_n^+ - N_{n+1} D_{n+1}^- = 0 \quad (3.12)$$

Die Bedingung 3.12 sagt aus, daß im stationären Zustand ein dynamisches Gleichgewicht vorliegt. Jeder einzelne Embryo kann durch Fluktuationen wachsen oder schrumpfen, jedoch bleibt die Zahl von Embryonen einer jeweils bestimmten Größe und damit die gesamte Embryovertelung konstant.

Unterhalb der Schmelze ($T < T_g$) gibt es eine maximale KeimgröÙe ΔG_c und eine kritische KeimgröÙe n_c (Abb. 3.3). Je mer ging davon aus, daß Embryonen, die n_c überschreiten haben, spontan weiterwachsen können. Sie werden deshalb bei der Beschreibung der Embryovertelungen nicht mehr berücksichtigt. Die vertelungen brechen infolgedessen bei der kritischen GröÙe ab. In Abbildung 3.3 sind wiederum Verteilungsfunktionen für verschiedene Temperaturen dargestellt.

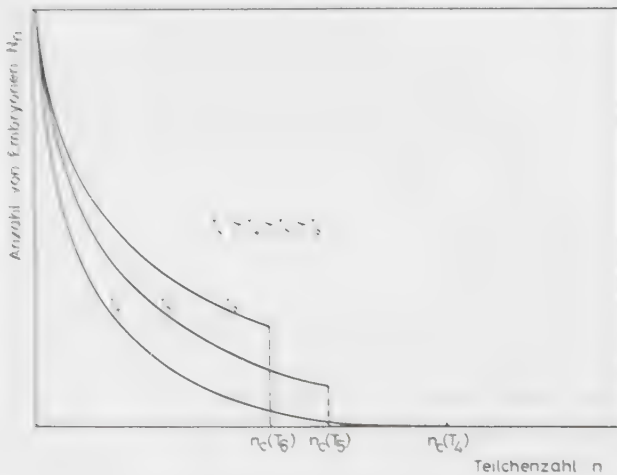


Abbildung 3.3

Verteilungsfunktionen von Embryonen verschiedener GröÙe
 für $T < T_g$ (schematisch)

Die Verteilungen sind gegenüber denen bei Temperaturen oberhalb T_g (Abb. 3.2) zu noch größeren n hin verschoben, da der Energieaufwand zur Schaffung einer bestimmten Embryogröße mit abnehmender Temperatur immer geringer wird.

Da sich ständig Embryonen durch den Schritt $E_{n_c} + E_1$ aus der Verteilung entfernen, müssen zur Aufrechterhaltung einer konstanten Verteilung genügend einzelne Teilchen zur Verfügung stehen, die das Nachwachsen von Embryonen ermöglichen und damit den Verlust großer Embryonen ausgleichen. Im metastabilen Zustand findet daher ein Fluß von Teilchen durch die Verteilung statt. Erst wenn das Reservoir von Teilchen nach einer bestimmten Zeit erschöpft ist, ist auch der Teilchenfluß beendet. Alle Teilchen liegen dann in Keimen mit $n > n_c$ vor, und der Keimbildungsvorgang ist vollzogen.¹⁾ Im Gegensatz zur stabilen Schmelze ist die Embryovertelung im metastabilen System nur über einen gewissen Zeitraum hinweg konstant. Eine solche Verteilung wird daher als quasi-stationär bezeichnet.

Wegen des Flusses von Teilchen durch die Verteilung von kleineren zu größeren Embryonen gilt für den Transfer zwischen Embryonen der Größen E_n und E_{n+1}

$$I_n = I^+ - I^- = N_n D_n^+ - N_{n+1} D_{n+1}^- > 0 \quad (3.13)$$

Da jedoch wie im stabilen Zustand die Anzahl von Embryonen gleicher Größe unverändert bleibt, $\partial N_n / \partial t = 0$, muß für den Transfer zwischen den Embryonen weiterhin gelten

$$I_{n-1} = I_n = I_{n+1} = I_{n+2} \dots \quad (3.14)$$

Der Fluß von Teilchen ist also unabhängig von der Embryogröße an jeder Stelle der Verteilung gleich.

1) In einem einkomponentigen System liegen lauter gleichartige Teilchen vor, die alle an der Embryobildung teilnehmen können. Bei Mehrkomponentensystemen sind hingegen vorrangig Teilchen bestimmter Komponenten (z.B. die der Keimbildner) für die Entstehung von Embryonen verantwortlich. Die Keimbildung ist hier bereits abgeschlossen, wenn diese Teilchen verbraucht sind.

Als Keimbildungsrate wird die Zahl der sich pro Zeiteinheit bildenden stabilen Keime mit $n > n_c$ bezeichnet. Sie ist identisch mit dem Transfer von Embryonen der Größe E_{n_c} zur Größe E_{n_c+1} . Da nach der Theorie von Volmer die Embryonen, die n_c überschritten haben, sofort als stabile Keime weiterwachsen, ist bei diesem Transfer die Abbaurrate $D_{n_c+1}^- = 0$ (s. Gleichung 3.13). Für die quasi-stationäre Keimbildungsrate $I_n = I_0$ gilt daher nach Gleichung 3.13 mit Verwendung von Gleichung 3.8

$$I_0 = N_{n_c} D_{n_c}^+ = N_v D_{n_c}^+ \exp(-\Delta G_c/kT) \quad (3.15)$$

Anders als Volmer, dessen Verteilungsfunktionen bei der kritischen Größe abbrechen, gehen Becker & Döring davon aus, daß Embryonen, die n_c überschritten haben, weiterhin Fluktuationen unterworfen sind. Das bedeutet, daß bei diesen Embryonen trotz einer dabei aufzuwendenden Energie Teilchen wieder abgebaut werden können. Die Verteilungen reichen deshalb über die kritische Größe hinweg und gehen bei einem größeren, nicht näher definierten n gegen null. Erst Embryonen, die diese Größe erreicht haben, wachsen spontan weiter.

Aus der von Becker & Döring entwickelten Theorie der Kinetik der Keimbildung¹⁾ ergibt sich für den Sonderfall des quasi-stationären Zustandes entsprechend der Gleichung 3.15 folgender Ausdruck für die Keimbildungsrate

$$I_0 = N_v D_{n_c} \frac{1}{n_c} \left(\frac{\Delta G_c}{3\pi kT} \right)^{1/2} \exp(-\Delta G_c/kT) \quad (3.16)$$

Die Gleichungen 3.15 und 3.16 unterscheiden sich durch den sogenannten Zeldovich-Faktor $F = 1/n_c (\Delta G_c/3\pi kT)^{1/2}$, auf den unten noch eingegangen wird.

1) Die Theorie der Keimbildungskinetik wird erst im nächsten Kapitel im Zusammenhang mit der nicht-stationären Keimbildung betrachtet.

Bei der bisherigen Betrachtung war der Teilchentransport unberücksichtigt geblieben. In kondensierten Systemen stellt jedoch die Aktivierungsenergie, die die Teilchen zur Überwindung der Phasengrenze flüssig/kristallin aufbringen müssen, eine weitere Barriere für die Bildung und das Wachstum von Embryonen dar. An Stelle der Wahrscheinlichkeit q_n für den An- und Abbau von Teilchen bei Embryonen wird eine Stoßfrequenz eingeführt

$$v = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G_D/kT) \quad (3.17)$$

mit $\frac{kT}{h}$ = atomare Sprungfrequenz

ΔG_D = Aktivierungsenergie für die Überwindung der Grenzfläche

Für die quasi-stationäre Keimbildungsrate ergibt sich damit

$$I_o = N_v \frac{kT}{h} \frac{o_c}{n_c} \left(\frac{\Delta G_c}{3\pi kT} \right)^{1/2} \exp(-\Delta G_D/kT) \exp(-\Delta G_c/kT) \quad (3.18)$$

mit o_c = Zahl von Teilchen in der Oberfläche des Embryos

Aus Gleichung 3.18 geht hervor, daß die Keimbildungsrate in entscheidendem Maß von den beiden Aktivierungsenergien ΔG_D und ΔG_c bestimmt wird. Demgegenüber spielen die nicht-exponentiellen Größen eine untergeordnete Rolle. Nach Schätzungen von Turnbull & Fisher [15] ist beispielsweise der Ausdruck $\left[o_c/n_c (\Delta G_c/3\pi kT) \right]^{1/2}$ nicht wesentlich größer als 1, so daß er im allgemeinen vernachlässigt werden kann. Gleichung 3.18 lautet dann

$$I_o = N_v \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G_D/kT) \exp(-\Delta G_c/kT) \quad (3.19)$$

Der Vergleich mit der Beziehung 3.15 zeigt, daß auch mit den Annahmen von Volmer die Keimbildungsrate bereits in ähnlicher Weise formuliert worden ist.

Um eine quantitative Abschätzung der quasi-stationären Keimbildungsrate zu ermöglichen, kann Gleichung 3.19 durch experimentell leichter zugängliche Größen ausgedrückt werden. Für den Diffusionskoeffizienten des Transports von Teilchen über die Phasengrenze gilt

$$D = a_0^2 \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G_D/kT) \quad (3.20)$$

mit a_0 = Teilchendurchmesser

Unter der Voraussetzung, daß die Aktivierungsenergie für die Diffusion derjenigen des viskosen Fließens entspricht - was in einkomponentigen Systemen eine vernünftige Näherung darstellt[20] - kann die Stokes-Einstein-Beziehung verwendet werden

$$D = \frac{kT}{3\pi a_0 \eta} \quad (3.21)$$

mit η = Viskosität

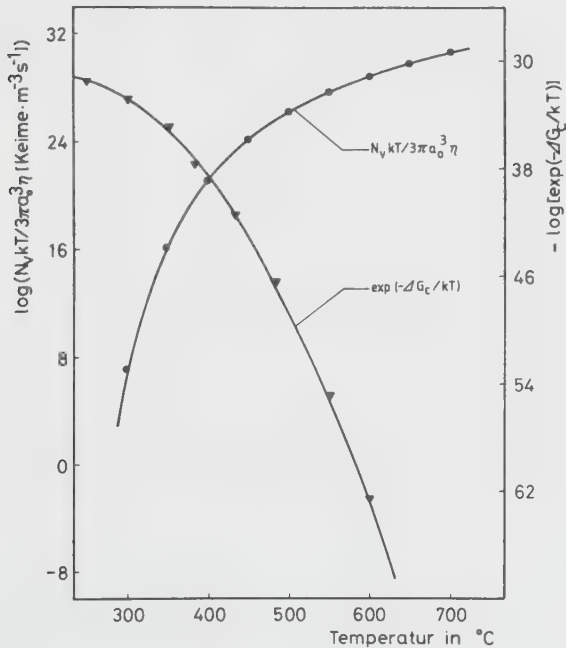
Mit den Gleichungen 3.20 und 3.21 und den Ausdrücken 3.3 und 3.5 ergibt sich schließlich

$$I_0 = \frac{N_v}{3\pi a_0} \frac{kT}{\eta} \exp\left(-\frac{16\pi \sigma^3 v_m^2 T_s^2}{3 \Delta H_m^2 \Delta T^2 kT}\right) \quad (3.22)$$

Gleichung 3.22 läßt erkennen, in welcher Weise die Keimbildungsrate von den einzelnen Größen abhängt. In den vor-exponentiellen Faktor (kinetischer Term) gehen im wesentlichen die Viskosität, in den exponentiellen Faktor (energetischer Term) in sehr starkem Maß die Oberflächenspannung sowie entsprechend Gleichung 3.5 die treibende Kraft für die Umwandlung ein.

Der Einfluß der Temperatur und der Oberflächenspannung auf die Keimbildungsrate wird im folgenden durch eine Auswertung von Gleichung 3.22 verdeutlicht. Als Beispiel dient wiederum das $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Glas, für das die notwendigen Daten zur Verfügung stehen[20,22].

Da die Veränderung von I_0 mit der Temperatur ebenso vom kinetischen wie vom energetischen Term bestimmt wird, sind in Abbildung 3.4 zunächst beide Terme getrennt aufgetragen. Der kinetische Term fällt mit abnehmender Temperatur entsprechend der Viskositätszunahme, der energetische Term hingegen mit zunehmender Temperatur wegen der Verringerung der treibenden Kraft sehr stark ab.



Abbildungung 3.4

Abhängigkeit des kinetischen Terms ($N_v k T / 3 \pi a_0^3 \eta$) und des energetischen Terms [$\exp(-\Delta G_c / kT)$] aus Gleichung 3.22 von der Temperatur

Beide Kurven zusammen ergeben die typische Keimbildungskurve, deren Verlauf in Abbildung 3.5 dargestellt ist (Kurve 2).

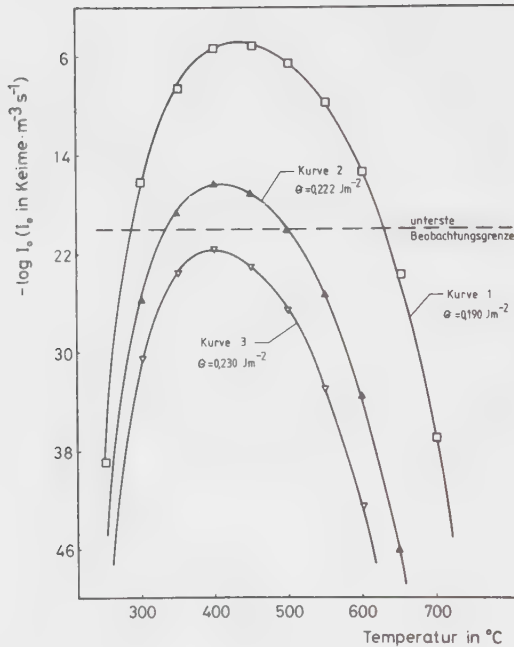


Abbildung 3.5

Temperaturabhängigkeit der quasi-stationären Keimbildungsrate bei Verwendung jeweils verschiedener Werte für die Oberflächenspannung

Es ist zu erkennen, daß im Bereich hoher und niedriger Temperaturen wegen der Steilheit der Flanken bereits geringe Temperaturvariationen zu einer Änderung der Keimbildungsrate um einige Zehnerpotenzen führen.

Aus dem Vergleich der drei Keimbildungskurven in Abbildung 3.5 geht hervor, wie extrem sensibel die Keimbildungsraten auf eine Änderung der Oberflächenspannung reagieren. Zur Berechnung der drei Kurven wurden jeweils Werte für die Oberflächenspannung verwendet, die von Rowlands & James[22] mit unterschiedlichen Auswertungsverfahren aus den gleichen ex-

perimentellen Daten ermittelt wurden. Obwohl die Oberflächenspannungen zum Beispiel bei den Kurven 2 und 3 nur um ca. 5% differieren - was etwa dem Bestimmungsfehler von σ entspricht, liegen die beiden Kurven im Bereich der Maxima bereits um den Faktor 10^5 auseinander.

Zur Veranschaulichung des Temperaturintervalls, in dem die Keimbildung experimentell beobachtet werden kann, ist in Abbildung 3.5 eine unterste Grenze für die Bestimmung der Keimbildungsraten eingetragen. Die unterschiedlichen Kurven zeigen, daß die obere und untere Temperaturgrenze für die Keimbildung mit abnehmenden Raten immer näher zusammenrücken. Liegt die gesamte Keimbildungskurve gar unter der Bestimmungsgrenze (Kurve 3), ist unter den gegebenen experimentellen Bedingungen die Beobachtung der Keimbildung nicht mehr möglich.

Abschließend sei noch die große Diskrepanz erwähnt, die sich zwischen den nach der klassischen Keimbildungstheorie berechneten und den bisher an Gläsern experimentell bestimmten Keimbildungsraten [20,23] ergibt. Die experimentellen Werte für I_0 liegen etwa um den Faktor 10^{15} bis 10^{35} über den berechneten Werten; darüber hinaus liegt die experimentelle Keimbildungskurve bei höheren Temperaturen. Das bedeutet, daß die klassische Keimbildungstheorie die Keimbildung in Gläsern ungenügend beschreibt.

Mögliche Ursachen für die enormen Abweichungen zwischen Theorie und Experiment werden von verschiedenen Autoren diskutiert [22,24]. Als wesentliche Gründe werden einerseits die Verwendung der Aktivierungsenergie des viskosen Fließens als Maß für die Anlagerungskinetik von Teilchen, andererseits - wie am Beginn des Kapitels schon erwähnt - die Übertragung makroskopischer Eigenschaften auf Aggregate, die aus nur wenigen Teilchen bestehen, angesehen. Es ist fraglich, ob die Werte für die Schmelzwärme und den Schmelzpunkt auch für Embryonen gelten, und ob bei der Oberflächenspannung nicht die Abhängigkeit von der Temperatur und von der Form und Größe der Embryonen stärker berücksichtigt werden muß. Rowlands & James [22] berechnen beispielsweise Oberflächenspannungen für verschieden geformte

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Kristalle. Für einen sphärischen Kristall erhalten sie mit $\sigma = 0,190 \text{ Jm}^{-2}$ den Wert, der bei der Berechnung von Kurve 1 in Abbildung 3.5 verwendet wurde. Für zylindrische und orthorhombische Kristalle ergeben sich mit $\sigma = 0,137 \text{ Jm}^{-2}$ bzw. $\sigma = 0,125 \text{ Jm}^{-2}$ jedoch deutlich niedrigere Oberflächenspannungen. Die mit diesen Werten berechneten Keimbildungsraten liegen bereits um den Faktor 10^{20} bis 10^{25} über den Raten von Kurve 1.

Grundsätzlich stellt sich die Frage, ob ein Embryo als ein extrem verkleinerter Kristall mit kristallographischen Symmetrien und definierten geometrischen Oberflächen angesehen werden kann. Es ist durchaus möglich, daß es sich bei ihm eher um einen Bereich mit erhöhter Teilchendichte handelt, dessen Ordnungsgrad sich kontinuierlich über eine diffuse Grenzfläche hinweg an die umgebende Matrix angleicht.

3.2. Homogene, nicht-stationäre Keimbildung

Bisher wurden die Embryoverteilungen und Keimbildungsraten entsprechend den Vorstellungen der klassischen Keimbildungstheorie als zeitlich unabhängige Konstante betrachtet. Nach einer Temperaturänderung liegt jedoch in einer Schmelze nicht sofort eine neue (quasi-) stationäre Größenverteilung von Embryonen vor, sondern es bedarf zur Einstellung der Gleichgewichtsverteilung einer bestimmten Anlaufzeit. Die Keimbildung während dieses Zeitraums wird nicht-stationäre Keimbildung genannt. Während der Anlaufzeit nähert sich die Verteilung der Embryonen an die neue (quasi-) stationäre Verteilung an. Dabei wird davon ausgegangen, daß nacheinander alle Verteilungen durchlaufen werden, die für die übersprungenen Temperaturen jeweils charakteristisch sind.

Die Veränderung der Embryoverteilungen mit der Zeit ist in Abbildung 3.6 am Beispiel einer Schmelze dargestellt, die von einem stabilen Zustand ($T = T' > T_g$) auf einen metastabilen ($T = T'' < T_g$) abgeschreckt wird. Zur Unterscheidung der Zahl von Embryonen der Größe n zwischen (quasi-) stationärem und

nicht-stationärem Zustand wird dabei an Stelle des bisherigen Symbols N_n das neue Symbol $Z_{n,t}$ für die nicht-stationäre Keimbildung verwendet. Der Index t soll die zeitliche Veränderung kennzeichnen.

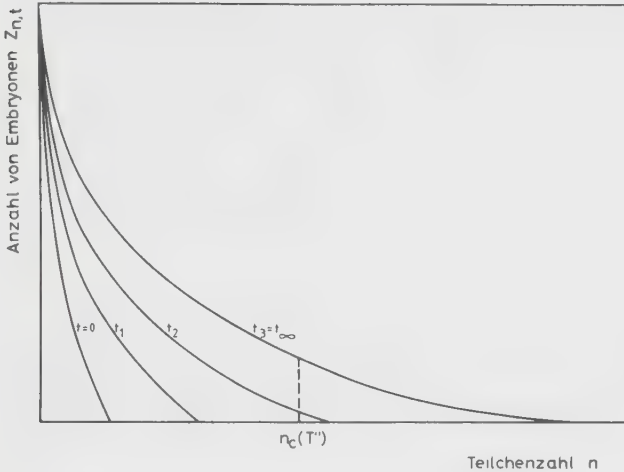


Abbildung 3.6

Veränderung der Verteilungsfunktion von Embryonen verschiedener Größe mit der Zeit nach Abschrecken von $T' > T_S$ auf $T'' < T_S$ (schematisch)

Zum Zeitpunkt $t=0$ liegt bei der Temperatur T' eine stationäre Verteilung vor, die hauptsächlich aus sehr kleinen Embryonen besteht. Nach dem Abschrecken können die Embryonen wachsen, da bei T'' die Embryovergrößerung mit einem geringeren Energieaufwand als bei T' verbunden ist (s. Abb. 3.1). Die Verteilungen verschieben sich in Richtung zu größeren n (Kurven bei t_1 und t_2). Bei t_3 ist schließlich der quasi-stationäre Zustand für die Temperatur T'' erreicht.

Aus Abbildung 3.6 geht hervor, daß im nicht-stationären Zu-

stand die Embryonenzahl der Größe n mit der Zeit zunimmt

$$\frac{\partial Z_{n,t}}{\partial t} > 0 \quad (3.23)$$

da ständig neue Teilchen in die Verteilung einfließen. Reichen die Verteilungen über die kritische Größe n_c der neuen Temperatur T'' hinaus, werden Embryonen als stabile Keime aus der Verteilung entfernt. Damit Gleichung 3.23 weiterhin erfüllt ist, müssen mehr Teilchen nachgeliefert werden, als sich durch die Bildung von Keimen entfernen. Für den Transfer von Teilchen zwischen Embryonen benachbarter Größe gilt daher im nicht-stationären Zustand

$$I_{n-1,t} > I_{n,t} > I_{n+1,t} \dots \quad (3.24)$$

Das bedeutet, der Zufluß von Teilchen ist an jeder Stelle der Verteilung und zu jeder Zeit größer als der Abfluß. Die Zunahme von $Z_{n,t}$ ist deshalb durch die Differenz der beiden Flüsse gegeben

$$\frac{\partial Z_{n,t}}{\partial t} = I_{n-1,t} - I_{n,t} \quad (3.25)$$

Jedes $I_{n,t}$ ist nach Gleichung 3.13 wiederum die Summe aus Hin- und Rücktransport von Teilchen zwischen zwei Embryonen benachbarter Größe

$$I_{n,t} = Z_{n,t} D_n^+ - Z_{n+1,t} D_{n+1}^- \quad (3.26)$$

so daß für Gleichung 3.25 auch

$$\frac{\partial Z_{n,t}}{\partial t} = (Z_{n-1,t} D_{n-1}^+ - Z_{n,t} D_n^-) - (Z_{n,t} D_n^+ - Z_{n+1,t} D_{n+1}^-) \quad (3.27)$$

geschrieben werden kann.

Das Ziel bei der theoretischen Behandlung der Keimbildungskinetik ist die Lösung der Gleichungssysteme 3.25 bzw. 3.27

und die Bestimmung eines Ausdruckes für $Z_{n,t}$. Auf Grund der rechnerischen Schwierigkeiten existieren nur angenäherte Lösungen, die im wesentlichen auf Zeldovich (1943) [25], Frenkel (1946) [26] und Kashchiev (1969) [27] zurückgehen.

Um diese Lösungen zu erhalten, werden die Ausdrücke für $I_{n,t}$ in Gleichung 3.26 in Differentialgleichungen umgewandelt. Hierzu wird die Abbaurrate D_{n+1}^- entsprechend der Bedingung für den stationären Gleichgewichtszustand nach Gleichung 3.12 durch die Gleichgewichtsverteilung N_n ausgedrückt [18]

$$D_{n+1}^- = \frac{N_n D_n^+}{N_{n+1}} \quad (3.28)$$

Mit Gleichung 3.28 geht $I_{n,t}$ in Gleichung 3.26 in die Form

$$I_{n,t} = N_n D_n^+ \left(\frac{Z_{n,t}}{N_n} - \frac{Z_{n+1,t}}{N_{n+1}} \right) \quad (3.29)$$

über. Wird n als eine kontinuierliche Größe angenommen [16, 18], ergibt sich für $I_{n,t}$

$$I_{n,t} = - N_n D_n^+ \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{Z_{n,t}}{N_n} \right) \quad (3.30)$$

Durch Einsetzen von $I_{n,t}$ in Gleichung 3.25 erhält man schließlich einen Ausdruck, der die Kinetik der Keimbildung bzw. die Veränderung von $Z_{n,t}$ beschreibt und der als Zeldovich-Frenkel-Gleichung bekannt ist

$$\frac{\partial Z_{n,t}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left[N_n D_n^+ \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{Z_{n,t}}{N_n} \right) \right] \quad (3.31)$$

Gleichung 3.31 wird durch die Anfangs- und Grenzbedingungen

$$Z_{n,0} = 0 \quad (n > 1) \quad (3.32.1)$$

$$Z_{1,t} = N \quad (3.32.2)$$

$$Z_{N,t} = 0 \quad (3.32.3)$$

eindeutig bestimmt.¹⁾

Als angenäherte Lösung erhält Zeldovich [25] den Ausdruck

$$Z_{n,t} = N_n \exp \left(- \frac{n_c^2}{4D_n^+ t} \right) \quad (3.33)$$

woraus sich mit der Annahme, daß die Keimbildungsrate proportional zur Anzahl $Z_{n_c,t}$ von Embryonen der Größe n_c ist (Gleichung 3.15), die Beziehung

$$I_{n_c,t} = I(t) = I_0 \exp \left(- \frac{t}{\tau} \right) \quad (3.34)$$

für die nicht-stationäre Keimbildungsrate ergibt.

Eine genauere Lösung wurde von Kashchiev [27] vorgeschlagen

$$I(t) = I_0 \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp \left(- m^2 \frac{t}{\tau} \right) \right] \quad (3.35)$$

In beiden Gleichungen bedeutet I_0 die quasi-stationäre Keimbildungsrate. Die Größe τ wird als nicht-stationäre Induktionsperiode bezeichnet und stellt ein Maß für die Dauer der nicht-stationären Keimbildung dar. Nach Gleichung 3.34 ist τ diejenige Zeit, die notwendig ist, damit die nicht-stationäre Keimbildungsrate den Wert $I(t) = 0,37 I_0$ erreicht. Abbildung 3.7 zeigt den Verlauf der nicht-stationären Keimbildungsraten mit der Zeit nach den Gleichungen 3.34 und 3.35. Gleichung 3.34 gilt nur bei kurzen Zeiten mit hinreichender Genauigkeit. Die Rate nach Gleichung 3.35 nähert sich hingegen mit zunehmender Zeit an die quasi-stationäre Rate. Für $t > 5\tau$ ist der quasi-stationäre Zustand praktisch erreicht.

¹⁾ Hierbei bedeuten:

- (3.32.1) Bei $t=0$ liegen nur einzelne Teilchen vor;
- (3.32.2) das Reservoir an Einzelteilchen ist für alle t beliebig groß;
- (3.32.3) eine Zusammenballung aller Teilchen findet nicht statt.

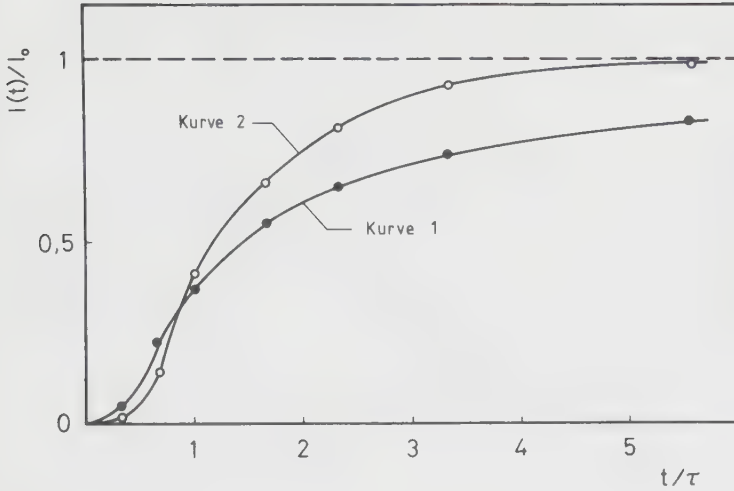


Abbildung 3.7

Zeitlicher Verlauf der nicht-stationären Keimbildungsrate nach Gleichung 3.34 (Kurve 1) und Gleichung 3.35 (Kurve 2)

Da die nicht-stationären Keimbildungsraten schwer zugänglich sind, wird gewöhnlich die Zahl der Keime in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Nach der allgemeinen Bedingung $N(t) = \int_0^t I(t) dt$ führt die Integration von Gleichung 3.35 zu

$$N(t) = I_0 \left[t - \frac{\pi^2}{6} \tau^2 - 2\tau \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp \left(- m^2 \frac{t}{\tau} \right) \right] \quad (3.36)$$

Für $t > 5\tau$ kann der Summenausdruck vernachlässigt werden, und es ergibt sich die Näherung

$$N(t) = I_0 \left(t - \frac{\pi^2}{6} \tau^2 \right) \quad (3.37)$$

Im idealisierten, quasi-stationären Fall ($\tau = 0$) erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen der Keimzahl und der Zeit. Die verschiedenen $N(t)$ sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

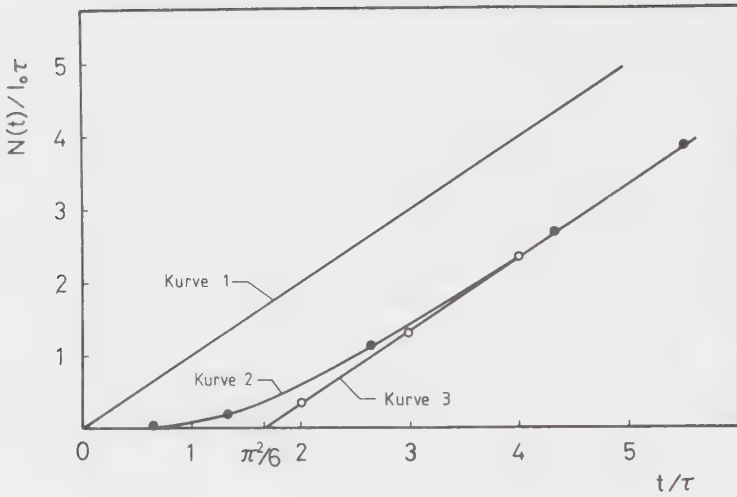


Abbildung 3.8

Abhängigkeit der Keimzahl von der Zeit

(Kurve 1: quasi-stationäre Keimbildung ($I = \text{const.}$);

Kurve 2: nicht-stationäre Keimbildung nach Gleichung 3.36;

Kurve 3: nicht-stationäre Keimbildung nach Gleichung 3.37)

Für die nicht-stationäre Induktionsperiode gilt nach der Theorie von Kashchiev [27]

$$\tau = - \frac{\gamma kT}{\left(\frac{\partial^2 \Delta G_c}{\partial n^2} \right) D_{n_c}^+} \quad (3.38)$$

mit γ = numerischer Faktor

Eine Umformulierung in experimentell zugängliche Größen ergibt unter Verwendung der Gleichungen 3.3, 3.5 und 3.21 den Ausdruck [17, 18]

$$\tau = 1,6 \frac{\sigma a_o^5 T_s^2 L^2 \eta}{\Delta H_m^2 \Delta T^2} \quad (3.39)$$

mit L = Loschmidtsche Zahl

aus dem die Proportionalität zwischen der Induktionsperiode und der Viskosität hervorgeht. Bei hohen Unterkühlungen wird deshalb τ hauptsächlich von der Zähigkeit bestimmt. Dies führt dazu, daß in glasbildenden Schmelzen die nichtstationären Effekte extrem lange andauern können. Ist τ wesentlich größer als die experimentelle Beobachtungszeit, kann in einem Glas keine Keimbildung festgestellt werden.

3.3. Heterogene Keimbildung

Bei der homogenen Keimbildung erfolgt die Bildung von Embryonen an jeder Stelle der Schmelze mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Sind in einer Schmelze jedoch durch Verunreinigungen oder strukturelle Inhomogenitäten fremde Oberflächen vorhanden, kann an diesen Oberflächen - den sogenannten Unterlagen - eine bevorzugte Keimbildung stattfinden. In einem solchen Fall spricht man von heterogener Keimbildung.

Bei der Entstehung eines Embryos auf einer Unterlage erfordert die Schaffung der neuen Grenzfläche zwischen Unterlage und Embryo weniger Energie als die einer vergleichbaren Grenzfläche zwischen Embryo und Mutterphase. Die aufzuwendende Oberflächenarbeit ist deshalb niedriger als bei einer homogenen Keimbildung. Nach Gleichung 3.1 führt eine Verringerung der Oberflächenarbeit zu einer Reduzierung der Keimbildungsenthalpie.

Die Keimbildungsenthalpie $\Delta G'_c$ der heterogenen Keimbildung läßt sich durch

$$\Delta G'_c = f \Delta G_c \quad (3.40)$$

ausdrücken, wobei f eine dimensionslose Funktion ist, die

Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. f kennzeichnet die Wechselwirkung zwischen Embryo und fremder Oberfläche und ist damit ein Maß für die Wirksamkeit von Unterlagen. Je nach Gestalt von Unterlage und aufwachsendem Embryo gelten für f verschiedene Beziehungen [18,28]. Im einfachsten Fall einer flachen Unterlage und einem Embryo, dessen Oberfläche sich sphärisch ausbildet, ist f nur eine Funktion des Benetzungswinkels φ

$$f = \frac{2 - 3\cos\varphi + \cos^3\varphi}{4} \quad (3.41)$$

Bei einem kristallinen Embryo einfacher Symmetrie wird f durch eine zwischen Embryo und Unterlage wirkende Adhäsionsenergie β ausgedrückt

$$f = 1 - \frac{\beta}{2\sigma} \quad (3.42)$$

Liegt beispielsweise totale Benetzung vor ($\varphi=0$), ergibt sich aus den Gleichungen 3.41 und 3.40 $\Delta G'_c = 0$. Das bedeutet, daß die Bildung von Embryonen spontan geschehen kann, da keine Keimbildungsenthalpie aufzuwenden ist. Bei völliger Unbenetzbarkeit ($\varphi=\pi$) erfolgt hingegen wegen $\Delta G'_c = \Delta G_c$ keine heterogene Keimbildung.

Die Beziehung für die quasi-stationäre Keimbildungsrate lautet bei der heterogenen Keimbildung in kondensierten Systemen

$$I_o = N_v^s \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G_D/kT) \exp(-\Delta G_c \cdot f/kT) \quad (3.43)$$

Sie unterscheidet sich vom Ausdruck für die homogene Keimbildung (Gleichung 3.19) durch die Einführung der Funktion f und der Teilchenzahl N_v^s . N_v^s bezeichnet diejenigen Teilchen, die in Kontakt mit der Unterlage stehen. Bei der heterogenen Keimbildung ist daher die Keimbildungsrate proportional zur Oberfläche der Unterlagen pro Volumen und nicht wie im homogenen Fall zum Volumen der Mutterphase selbst.

Toshev & Gutzow [17,29] untersuchten den Einfluß von Unterlagen auf die nicht-stationäre Keimbildung. Für die Induktionsperiode τ' bei der heterogenen Keimbildung gilt eine Gleichung 3.40 analoge Beziehung

$$\tau' = g \tau \quad (3.44)$$

in der g wiederum eine dimensionslose Funktion darstellt. g lautet für sphärische Embryonen

$$g = 1 - \frac{\cos \varphi}{2} - \frac{\cos^2 \varphi}{2} \quad (0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2}) \quad (3.45)$$

und für kristalline Embryonen einfacher Symmetrie

$$g = 3 \cdot \frac{2 - \beta/\sigma}{5 - 2\beta/\sigma} \quad (3.46)$$

Je größer demnach die Benetzung bzw. die Adhäsion zwischen Unterlage und Embryo ist, desto geringer wird die nicht-stationäre Induktionsperiode. Das bedeutet, daß mit zunehmender Wirksamkeit der Unterlagen die Zeit bis zum Erreichen des quasi-stationären Zustandes immer kürzer wird.

Für die Wirksamkeit von Unterlagen spielt das Größenverhältnis zwischen Unterlage (Radius R) und Embryo (Radius r) eine wichtige Rolle. Bisher ist von einem Verhältnis $R/r \approx \infty$ ausgegangen worden. Nimmt R jedoch unter Bildung einer konvex gekrümmten Oberfläche ab, wird das Verhältnis zwischen dem Volumen eines aufwachsenden Embryos und der energiereichen Grenzfläche zwischen Embryo und Mutterphase ungünstiger, so daß eine höhere Keimbildungsenthalpie $\Delta G'_c$ aufzuwenden ist als bei beliebig großer Unterlage [30]. Verschiedene Autoren [29,31] haben sogar gezeigt, daß Unterlagen, die eine bestimmte Größe unterschreiten ($R/r \leq 1$), nicht mehr für eine heterogene Keimbildung wirksam sind.

An konkav gekrümmten Unterlagen - zum Beispiel in Ecken oder Hohlräumen - kann die Bildung von Embryonen dagegen wegen des günstigeren Volumen/Oberflächen-Verhältnisses bevorzugt stattfinden [16].

3.4. Die Rolle der Keimbildner

Voraussetzung für ein feinkörniges Gefüge in einer Glaskeramik ist eine hohe Volumenkeimbildung im Ausgangsglas. Um sie zu erhalten, werden der Glaszusammensetzung zusätzliche Komponenten beigegeben, die den Keimbildungsvorgang beschleunigen und eine hohe Keimdichte im Glas bewirken. Solche Komponenten werden als Keimbildner bezeichnet.

Obwohl zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiet der sogenannten induzierten Keimbildung durchgeführt worden sind - einen Literaturüberblick findet man bei James [19] und McMillan [32], ist die genaue Wirkungsweise keimbildender Zusätze im Glas in vielen Fällen ungeklärt. Das trifft insbesondere auf Gläser komplizierter Zusammensetzung wie beispielsweise die Ausgangsgläser vieler technischer Glaskeramiken zu. Zwei wesentliche Gründe hierfür sind, daß die Entstehung von Keimen bzw. Embryonen nicht unmittelbar experimentell zugänglich ist, da die Zusammenlagerungen von Teilchen, die aus nur wenigen Atomen bestehen, unterhalb jeder Beobachtungsgrenze liegen, und daß die Wirkungsweise von Keimbildnern oft sehr spezifisch für ein bestimmtes Glassystem ist, so daß sich aus einzelnen Untersuchungsergebnissen keine allgemeinen Rückschlüsse auf den Mechanismus des verwendeten Keimbildners ziehen lassen.

Im folgenden werden verschiedene Möglichkeiten der Wirkungsweise keimbildender Zusätze im Glas erläutert.

Keimbildner in Form metallischer Teilchen - z.B. aus Au, Ag, Cu, Pt - liegen entweder bereits als unlösliche, fein dispergierte Partikel im Glas vor oder werden durch Redoxreaktionen bei geeigneter Temperatur oder infolge UV-Bestrahlung aus der Glasmatrix ausgeschieden. Findet eine Benetzung zwischen diesen Teilchen und der Keimphase statt, wirken sie als Unterlagen für eine heterogene Keimbildung.

Als nicht-metallische Keimbildner werden in erster Linie Oxide wie TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , aber auch Sulfide und Fluoride verwendet. Da derartige Keimbildner eine höhere Löslichkeit im Glas besitzen als Metalle, d.h. stärker in das Netzwerk eingebaut sind,

können sie den energetischen Zustand des Glases verändern. Wird beispielsweise die Oberflächenspannung zwischen Glasmatrix und Keimphase verringert oder die treibende Kraft für die Phasenumwandlung erhöht - etwa durch einen Anstieg der Schmelztemperatur, ist eine Reduzierung der Keimbildungsenthalpie die Folge (s. Gleichung 3.3). Ebenso können die Keimbildner die Aktivierungsenergie für den Teilchentransport in der Glasmatrix herabsetzen. In beiden Fällen ergibt sich eine Erhöhung der homogenen Keimbildungsrate.

Als weitere Möglichkeit ist auch eine Ausscheidung der nicht-metallischen Keimbildner aus der Glasmatrix denkbar, so daß wie bei den metallischen Keimbildnern Mikrokristalle als Unterlagen für eine heterogene Keimbildung zur Verfügung stehen.

Viele keimbildende Zusätze verursachen oder fördern wegen ihrer Unverträglichkeit mit anderen Oxiden des Glases flüssig-flüssig Entmischungen. Bei den verschiedenen Möglichkeiten, wie eine Entmischung die Keimbildungskinetik beeinflussen kann, lassen sich zwei grundsätzliche Mechanismen unterscheiden. Beim einen können die neu geschaffenen Grenzflächen der Entmischungsbezirke als Orte für eine heterogene Keimbildung dienen. Der andere beruht darauf, daß sich während der Entmischung die Zusammensetzung der Entmischungsbezirke der Zusammensetzung einer sich ausscheidenden Keimphase nähert, und sich somit eine Art vorkristalliner Zustand einstellt[33]. Hierdurch werden die treibende Kraft für die Keimbildung erhöht und die Oberflächenspannung erniedrigt und folglich die homogene Keimbildung innerhalb dieser Bezirke begünstigt.

Die meist verwendeten Keimbildner in handelsüblichen $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glaskeramiken sind TiO_2 und ZrO_2 . Die Wirkungsweise des TiO_2 wurde zunächst auf die Ausscheidung von Rutilkristallen infolge einer Mischungslücke im Zweistoffsystem $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ zurückgeführt[12,34]. Maurer[35] stellte jedoch fest, daß TiO_2 -haltige Alumosilicatgläser zur flüssig-flüssig Entmischung neigen. Ursache dafür ist die unterschiedliche Sauerstoffkoordination des Ti^{4+} -Ions[32]. Bei hohen Temperaturen kann es in Viererkoordination vorliegen, während bei nied-

rigeren Temperaturen die stabilere Sechserkoordination bevorzugt wird, was zur Unverträglichkeit mit dem Silicatnetzwerk führt. In den TiO_2 -reichen Tröpfchen wurde die Ausscheidung von Mikrokristallen beobachtet, die jedoch nicht als Rutil, sondern als Magnesium- und Aluminiumtitanate identifiziert wurden [35,36].

Von Glaskeramiken, die ZrO_2 allein als Keimbildner enthalten, liegen nur wenige Untersuchungen vor. Im wesentlichen wurden ähnliche Phänomene wie Entmischung und nachfolgend Ausscheidung ZrO_2 -haltiger Kristalle in einer der beiden Phasen festgestellt [37,38].

Häufig werden TiO_2 und ZrO_2 gemeinsam als Keimbildner in Glaskeramiken verwendet - so auch in denen, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Nach Sack & Scheidler [39,40] und Stewart [41] führen geeignete Mischungen dieser beiden Oxide zu einer besseren Keimbildung als die jeweils gleiche Menge des einzelnen Oxids. Müller [42] stellte an Kombinationen weiterer oxidischer Keimbildner fest, daß immer dann eine begünstigte Keimbildung stattgefunden hat, wenn - wie auch bei der Verwendung von TiO_2 und ZrO_2 - neben der Hochquarz-Mischkristallphase nur eine einzige weitere oxidische Kristallphase nachgewiesen werden konnte. Daraus wurde geschlossen, daß es sich bei dieser Phase um Mischkristalle der beiden Keimbildnerkomponenten handelt und daß folglich die Bildung solcher Mischkristalle die Voraussetzung für eine optimale Volumenkeimbildung ist.

Aus dem kurzen Überblick über die Wirkungsweise keimbildender Zusätze werden die Möglichkeiten des Ineinandergreifens verschiedener Keimbildungsmechanismen deutlich. Für die Keimbildung ist nicht unbedingt nur ein einzelner Mechanismus verantwortlich, sondern der gesamte Keimbildungsprozeß kann ebenso aus einer Folge mehrerer Einzelschritte bestehen. Aus diesem Grund ist es oft gar nicht möglich - insbesondere bei Gläsern komplizierter Zusammensetzung, zwischen einer homogenen und einer heterogenen Keimbildung zu unterscheiden.

3.5. Kristallwachstum

Haben sich in einer Schmelze stabile Keime gebildet, können sie durch Anlagerung von weiteren Teilchen wachsen. Die Geschwindigkeit, mit der der Anlagerungsprozeß erfolgt, hängt vom Transport der Teilchen in der Schmelze sowie von der Rate des Einbaus in die Kristallstruktur ab. Bei einkomponentigen Systemen spielt die Art der Grenzfläche zwischen Schmelze und Kristall die entscheidende Rolle für die Kinetik der Anlagerung und die Morphologie der entstehenden Kristalle. In der Literatur werden verschiedene Modelle des linearen Kristallwachstums diskutiert, die auf unterschiedlichen Annahmen über die Natur der Grenzfläche und über die Möglichkeiten, Teilchen an den Kristall anzubauen oder von ihm zu entfernen, beruhen[43].¹⁾ Bei mehrkomponentigen Schmelzen, bei denen der Phasenübergang mit einer Änderung der Zusammensetzung verbunden ist, ist für die Anlagerungskinetik der Transport von Teilchen an die Grenzfläche ausschlaggebend. Bilden sich infolge der unterschiedlichen Beweglichkeit der Teilchen Verarmungszonen um den Kristall, findet in der Regel ein diffusionskontrolliertes Wachstum statt.

Die folgende quantitative Betrachtung des Kristallwachstums wird am Beispiel des normalen Wachstums für einkomponentige Schmelzen durchgeführt. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Umwandlungswärme genügend schnell abgeführt werden kann, so daß sie keine Temperaturänderung an der Kristallisationsfront verursacht.²⁾

1) Beim sogenannten normalen Wachstum wird davon ausgegangen, daß alle Plätze der Grenzfläche gleichberechtigt sind. Beim Wachstum durch Schraubenversetzungen nehmen hingegen nur energetisch bevorzugte Stellen am An- und Abbau von Teilchen teil. Das Wachstum durch Oberflächenkeimbildung schließlich erfordert zuerst die Bildung zweidimensionaler Keime an der Grenzfläche, die dann in Form einer monomolekularen Schicht wachsen können.

2) In den meisten Silicatgläsern ist diese Annahme wegen der geringen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten gerechtfertigt[43].

Die Triebkraft für die Anlagerung von Teilchen an einen vorhandenen Kristall ist wie bei der Keimbildung der Unterschied in der freien Energie zwischen flüssiger und kristalliner Phase. Anders als bei der Bildung eines Embryos ist jedoch beim Kristallwachstum die zur Vergrößerung der Oberfläche des Kristalls aufzuwendende Arbeit gegenüber der frei werdenden Energie zu vernachlässigen, so daß eine Teilchenanlagerung in jedem Fall zu einem Energiegewinn führt.

Zur Überwindung der Grenzfläche zwischen flüssiger und kristalliner Phase müssen die Teilchen eine Aktivierungsenergie aufbringen, deren Höhe im wesentlichen von der Art der Grenzfläche abhängt. Bei dem hier betrachteten Phasenübergang kann in erster Näherung angenommen werden, daß diese Aktivierungsenergie derjenigen entspricht, die auch bei der Keimbildung in kondensierten Systemen zur Überwindung der Grenzfläche Embryo/Mutterphase aufgewendet werden muß [16].¹⁾

Die Häufigkeit, mit der Teilchen die Schmelze verlassen und sich an einen Kristall anlagern, ist durch

$$v \exp (-\Delta G_D/kT) \quad (3.47)$$

mit v = atomare Sprungfrequenz

ΔG_D = Aktivierungsenergie zur Überwindung der Grenzfläche

gegeben. Beim umgekehrten Prozeß, bei dem sich Teilchen vom Kristall lösen und in die Schmelze übergehen, ist eine höhere Energiebarriere zu überspringen

$$v \exp (-\Delta G_D/kT) \exp (-|\Delta g|/kT) \quad (3.48)$$

mit Δg = Energieunterschied pro Teilchen zwischen flüssiger und kristalliner Phase

wobei die Sprungfrequenz v für beide Prozesse als gleich angesehen wird. Die Gesamtrate, mit der die Anlagerung von Teil-

¹⁾ Die Höhe der Aktivierungsenergie hängt im allgemeinen von der Temperatur ab. Finden Keimbildung und Kristallwachstum in unterschiedlichen Temperaturbereichen statt, können die Aktivierungsenergien in beiden Fällen verschieden sein.

chen an den Kristall erfolgt, ergibt sich aus der Differenz der beiden Ausdrücke. Durch Multiplikation mit der Größe a_0 , die dem Teilchendurchmesser entspricht, wird die Geschwindigkeit erhalten, mit der sich die Grenzfläche des Kristalls in der Schmelze verschiebt. Sie ist identisch mit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit Γ

$$\Gamma = a_0 v \exp(-\Delta G_D/kT) [1 - \exp(-|\Delta g|/kT)] \quad (3.49)$$

Mit den Beziehungen 3.5, 3.20 und 3.21 ergibt sich der Ausdruck

$$\Gamma = \frac{kT}{3\pi a_0^2 \eta} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta H| \Delta T}{T_s kT}\right) \right] \quad (3.50)$$

Zur Veranschaulichung der Temperaturabhängigkeit des Kristallwachstums sind in Abbildung 3.9 die beiden Faktoren, aus denen sich Γ nach Gleichung 3.50 zusammensetzt, sowie die gesamte Kristallwachstumskurve dargestellt. Zur Berechnung wurden wiederum die Daten des $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Glasses verwendet [20,22].

Die Abnahme der Kristallwachstumsgeschwindigkeit mit fallender Temperatur ist ähnlich wie schon die Abnahme der Keimbildungsraten mit geringer werdender Temperatur durch die Zunahme der Viskosität bedingt. Anders als bei den Keimbildungsraten macht sich jedoch mit zunehmender Temperatur der Einfluß der treibenden Kraft nur wenig bemerkbar. Erst in der Nähe des Schmelzpunktes verringert sich der Ausdruck $[1 - \exp(-|\Delta g|/kT)]$ sehr stark. Bei T_s kann wegen $\Delta g = 0$ kein Kristallwachstum mehr stattfinden. Durch den Verlauf von Γ wird deutlich, daß fast im gesamten Temperaturbereich in erster Linie die Kinetik der Teilchenanlagerung für die Geschwindigkeit des Kristallwachstums bestimmend ist.

Ein Vergleich zwischen den berechneten und an $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Glas experimentell bestimmten Werten [44] zeigt, daß die experimentellen Werte in der Größenordnung von etwa zwei Zehnerpotenzen über den theoretischen liegen. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist also beim Kristallwachstum um ein

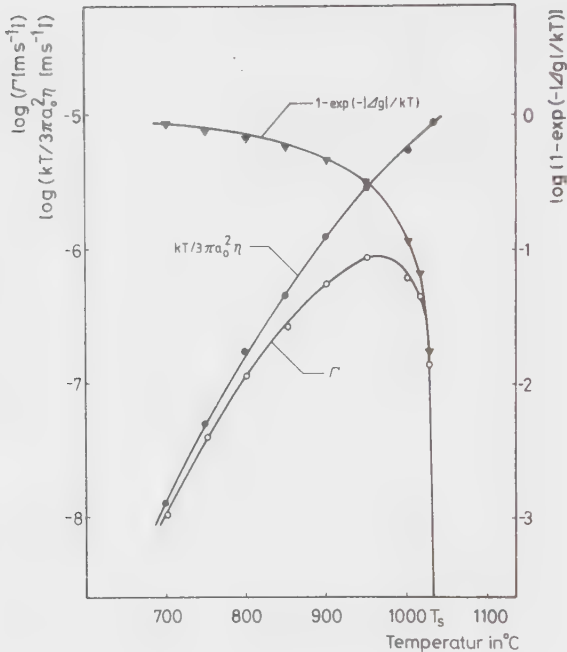


Abbildung 3.9

Temperaturabhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit Γ und der beiden Faktoren, aus denen sich Γ nach Gleichung 3.50 zusammensetzt

Vielfaches besser als bei der Keimbildung. Hierdurch werden die in Kap. 3.1. geäußerten Vermutungen über die Ursachen der Diskrepanzen der theoretisch und experimentell bestimmten Keimbildungskurven bestätigt. Die bei der Berechnung von Keimbildungsraten und Kristallwachstum verwendeten Daten, die an makroskopischen Körpern ermittelt wurden, haben für Embryonen oder gar einzelne Teilchen nur mit Einschränkung Gültigkeit. Die Eigenschaften von Kristallen größerer Abmessungen werden dagegen treffender beschrieben.¹⁾

1) Heinze[45] stellte bei großen Unterkühlungen an Schmelzen einfacher stöchiometrischer Zusammensetzung ebenfalls fest, daß die experimentellen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten über den berechneten liegen. Als Ursache wird vermutet, daß bei solchen Schmelzen das Kristallwachstum auf Grund struktureller Ähnlichkeit zwischen Schmelze und Kristall beschleunigt stattfinden kann.

4. Experimenteller Teil

4.1. Probenmaterial

Die Bestimmung von Keimbildung und Kristallwachstum erfolgte zunächst an den Ausgangsgläsern dreier verschiedener, handelsüblicher Glaskeramiken. Das Probenmaterial wurde direkt der Fertigung entnommen. Um vergleichbare experimentelle Ergebnisse erhalten zu können, war jedoch eine jeweils gleiche Temperaturvorgeschichte der Gläser notwendig. Aus diesem Grund wurden die Gläser in Quarzguttiegeln bei 1580°C nochmals aufgeschmolzen, zwei Stunden lang gehalten, zur Homogenisierung in Platintiegeln bei 1550°C 30 Minuten gerührt und wiederum bei 1580°C eine Stunde lang gehalten. Anschließend wurden aus der Schmelze Stäbe von etwa 5 mm Dicke gezogen. Sie kühlten an Luft in wenigen Sekunden auf Temperaturen ab, die für die Keimbildung nicht mehr kritisch waren. Diese Glasstäbe werden im folgenden als abgeschreckt bezeichnet. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ergab für die drei Gläser folgende Zusammensetzungen

	Glas 1		Glas 2		Glas 3	
	Gew%	mol%	Gew%	mol%	Gew%	mol%
SiO ₂	55,4	63,9	65,4	72,0	69,3	73,7
Al ₂ O ₃	25,4	17,2	21,4	13,8	18,1	11,3
Li ₂ O ^{x)}	3,7	8,5	3,6	7,9	3,3	7,0
Na ₂ O ^{x)}	0,2	0,2	0,8	0,8	0,4	0,4
K ₂ O ^{x)}	0,6	0,5	0,3	0,2	0,3	0,2
MgO	1,0	1,7	0,1	0,2	2,1	3,3
ZnO	1,6	1,3	1,2	1,0	1,1	0,9
BaO	-	-	2,3	1,0	0,8	0,3
P ₂ O ₅	7,2	3,5	-	-	-	-
TiO ₂	2,3	2,0	2,4	2,0	2,5	2,0
ZrO ₂	1,8	1,0	1,6	0,9	1,5	0,8
As ₂ O ₃	0,6	0,2	-	-	0,4	0,06
Sb ₂ O ₃	-	-	0,9	0,2	0,2	0,04
Σ	99,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

x) wurde naßchemisch bestimmt

Tabelle 4.1

Zusammensetzungen der drei untersuchten Ausgangsgläser

Die Variationen der Keimbildneroxide TiO_2 und ZrO_2 erfolgten an Glas 2. Ausgehend von einem Keimbildneranteil von 2,5 Gew% TiO_2 und 1,5 Gew% ZrO_2 wurden in drei verschiedenen Versuchsserien der TiO_2 -Gehalt, der ZrO_2 -Gehalt und schließlich das Verhältnis von TiO_2 zu ZrO_2 unter Konstanthaltung der Summe der Gewichtsanteile geändert. Die TiO_2 -Konzentration variierte von 0,5 bis 3,0 Gew%, die ZrO_2 -Konzentration von 0 bis 2,0 Gew% und das $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Verhältnis von 4,0 Gew%/0 Gew% bis 1,5 Gew%/2,5 Gew%. Die Änderungsschritte betrugen jeweils 0,5 oder 0,25 Gew%. Folgendes Schema gibt die Keimbildnervariationen in übersichtlicher Weise wieder.

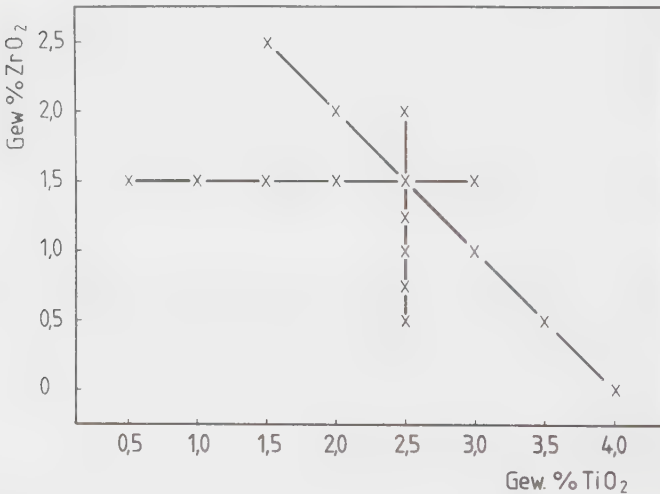


Abbildung 4.1

TiO_2 - und ZrO_2 -Konzentrationen der keimbildnervariieren Gläser

Zur Herstellung der keimbildnervariieren Gläser wurden die jeweiligen gewichtsmäßigen Anteile der beiden Keimbildneroxide mit dem Grundglas auf 100 Gewichtsanteile ergänzt. Die Zusammensetzungen des Grundglases und der einzelnen Gläser der drei Versuchsserien gehen aus den Tabellen 4.2 und 4.3 hervor.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	BaO	Sb ₂ O ₃	Σ
Gew%	67,6	22,5	3,8	0,6	0,3	1,5	2,5	1,1	99,9
mol%	73,8	14,5	8,3	0,6	0,2	1,2	1,1	0,3	100,0

Tabelle 4.2

Zusammensetzung des Grundglases

TiO₂-variierte Gläser

	Gew%	mol%	Gew%	mol%	Gew%	mol%	Gew%	mol%	Gew%	mol%	Gew%	mol%
TiO ₂	3,0	2,49	2,5	2,07	2,0	1,65	1,5	1,24	1,0	0,82	0,5	0,41
ZrO ₂	1,5	0,80	1,5	0,80	1,5	0,80	1,5	0,80	1,5	0,80	1,5	0,80
Grundglas	95,5	96,71	96,0	97,13	96,5	97,55	97,0	97,92	97,5	98,38	98,0	98,79

ZrO₂-variierte Gläser

	Gew%	mol%	Gew%	mol%	Gew%	mol%	Gew%	mol%	Gew%	mol%	Gew%	mol%
TiO ₂	2,50	2,08	2,50	2,07	2,50	2,07	2,50	2,07	2,50	2,06	2,50	2,06
ZrO ₂	2,00	1,07	1,50	0,80	1,25	0,67	1,00	0,53	0,75	0,40	0,50	0,26
Grundglas	95,50	96,85	96,00	97,13	96,25	97,26	96,50	97,40	96,75	97,54	97,00	97,68

TiO₂/ZrO₂-variierte Gläser

	Gew%	mol%	Gew%	mol%	Gew%	mol%	Gew%	mol%	Gew%	mol%	Gew%	mol%
TiO ₂	4,0	3,30	3,5	2,89	3,0	2,48	2,5	2,07	2,0	1,66	1,5	1,24
ZrO ₂	0,0	0,00	0,5	0,26	1,0	0,53	1,5	0,80	2,0	1,07	2,5	1,34
Grundglas	96,0	96,70	96,0	96,85	96,0	96,99	96,0	97,13	96,0	97,27	96,0	97,42

Tabelle 4.3

Zusammensetzungen der keimbildnervariierten Gläser

Das Einschmelzen der Glasrohstoffe erfolgte bei 1620°C in Quarzguttiegeln. Nach drei Stunden Läuterzeit schlossen sich eine 30 minütige Homogenisierung durch Rühren im Platintiegel bei 1550°C und ein zweistündiges Abstehe bei 1600°C an. Anschließend wurden Gußstücke angefertigt und wiederum Stäbe gezogen. Bei diesen aus Rohstoffen hergestellten Gläsern konnte trotz Homogenisierung nicht immer ein einwandfreies, homogenes Glas erhalten werden. Die meisten Proben waren mit Blasen, einige auch mit Schlieren und ungelöstem Rohmaterial durchsetzt, was die späteren Untersuchungen erschwerte.

An den unbehandelten Gläsern wurden jeweils der Längenausdehnungskoeffizient $\alpha_{20/300}$, die Transformationstemperatur T_g und der Verlauf der Viskosität ermittelt. Die α - und T_g -Bestimmungen erfolgten an Glasstäben in einem Dilatometer, die Messung der Viskosität zwischen T_g und den Temperaturen, bei denen jeweils eine starke Kristallisation der Gläser einsetzte, mit dem Balkenbiegeviskosimeter. Oberhalb des Kristallisationsbereichs wurde ein Rotationsviskosimeter verwendet. In Tabelle 4.4 sind einige Eigenschaften der Gläser aufgeführt.

TiO₂-varierte Gläser

TiO ₂ (Gew%)	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5
$\alpha \cdot 10^{-6} (K^{-1})$	4,2	4,3	4,3	4,3	4,3	4,2
T_g (°C)	666	674	678	683	689	703
T_A (°C)	1312	1315	1317	1324	1328	1333

ZrO₂-varierte Gläser

ZrO ₂ (Gew%)	2,0	1,5	1,25	1,0	0,75	0,5
$\alpha \cdot 10^{-6} (K^{-1})$	4,2	4,3	4,2	4,2	4,2	4,3
T_g (°C)	679	674	674	673	678	671
T_A (°C)	1315	1315	1316	1314	1320	1321

TiO₂/ZrO₂-varierte Gläser

TiO ₂ /ZrO ₂ (Gew%)	4,0/0	3,5/0,5	3,0/1,0	2,5/1,5	2,0/2,0	1,5/2,5
$\alpha \cdot 10^{-6} (K^{-1})$	4,3	4,3	4,3	4,3	4,2	4,2
T_g (°C)	664	667	671	674	678	688
T_A (°C)	1294	1306	1313	1315	1320	1321

Tabelle 4.4

Eigenschaften der keimbildnervarierte Gläser

4.2. Versuchsanordnung für Kurzzeitemperaturen zur Bestimmung von Keimbildung und Kristallwachstum

Bei einer quantitativen Untersuchung von Keimbildungsraten wird die Zahl von Keimen bestimmt, die sich während einer Keimbildungsbehandlung gebildet haben. Da Keime jedoch wegen ihrer zu geringen Abmessungen nicht unmittelbar beobachtet werden können, ist es notwendig, daß die Keime zu mikroskopisch erkennbaren Kristallen weiterwachsen. Eine geeignete Temperaturbehandlung, die dies ermöglicht, ist die sogenannte Zweistufenbehandlung oder Keimentwicklungsmethode, über die in der Literatur schon mehrfach berichtet worden ist [19]. Bei dieser Methode werden die Proben nach einer definierten Temperung im Keimbildungsbereich einer Entwicklungsbehandlung bei höheren Temperaturen unterzogen, die ein rasches Wachsen von Kristallen auf den Keimen gestatten. Anschließend erfolgt die Bestimmung der Zahl der Kristalle in der Probe. Von dieser Kristallzahl wird angenommen, daß sie der Zahl der bei der Entwicklungstemperatur wirksamen Keime entspricht.¹⁾ Wichtig bei der Anwendung der Keimentwicklungsmethode ist, daß während der Entwicklung keine weitere Keimbildung stattfinden kann. Zu diesem Zweck muß die Entwicklungstemperatur in jedem Fall oberhalb der oberen Keimbildungsgrenze liegen, also derjenigen Temperatur, oberhalb der nach Kapitel 3.1. die Keimbildungsraten so gering sind, daß sie in der vorgegebenen experimentellen Beobachtungszeit nicht mehr bestimmt werden können.

Zur Untersuchung des Kristallwachstums von Volumenkristallen im Glas eignet sich die Keimentwicklungsmethode in gleicher Weise. Hierbei werden nach der Durchführung einer Keimbildungs- und Entwicklungsbehandlung die Größen der entstandenen Kristalle ausgemessen.

Da die Glaskeramik-Ausgangsgläser gegenüber gewöhnlichen Gläsern extrem hohe Keimbildungsraten besitzen, sind für die Bestimmung von Keimbildung und Kristallwachstum im allgemeinen

¹⁾ Es kann jedoch nicht davon ausgegangen werden, daß die beobachtete Kristallzahl der Zahl aller während der Keimbildungsbehandlung entstandenen Keime entspricht. Nähere Untersuchungen hierzu in Kap. 5.1.1.3.

Temperungen mit sehr kurzen Zeiten und großen Temperaturgenauigkeiten erforderlich. Aus diesem Grund war bei den Schott Glaswerken bereits eine Versuchsapparatur entwickelt worden, mit der Temperaturbehandlungen bis zu einer Dauer von nur wenigen Sekunden mit hoher Genauigkeit durchgeführt werden konnten. Eine Skizze dieser Apparatur ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Die Apparatur bestand aus einem senkrecht gestellten Rohr-Ofen, der zwei Bereiche besaß, in denen voneinander unabhängige Temperaturregelungen möglich waren. Im einen Bereich - im oberen Teil des Ofens - konnte ein beliebiger Temperaturgradient für die Keimbildungsbehandlung, im anderen, weiter unten gelegenen Teil eine Zone mit jeweils konstanter Temperatur für die Entwicklung eingestellt werden.

Das Einführen einer Glasprobe in das Ofenrohr erfolgte mit Hilfe eines Thermoelements, an dessen verlöteter Spitze eine Halterung zur Aufnahme einer kleinen Probe befestigt war. Durch diese Konstruktion konnte einerseits die Temperatur immer unmittelbar an der Probe gemessen werden, andererseits war es auch möglich, die Temperaturänderungen der Probe zu verfolgen, wenn das Thermoelement mit der Probenhalterung im Ofen verschoben wurde.

Um eine möglichst große Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Temperaturführungen zu erreichen, wurde die Apparatur neben der Möglichkeit einer manuellen Bedienung mit einer automatischen Steuerung ausgestattet. Dadurch konnte der Ablauf einer Zweistufenbehandlung nach einem vorgegebenen Programm selbstständig erfolgen. Wie aus Abbildung 4.2 zu sehen ist, regelte ein Mikroprozessor über einen Schrittmotor die Bewegung des Thermoelements mit der Probenhalterung. Regelgröße war dabei die jeweilige Abweichung der momentanen Temperatur an der Probe von der vorgegebenen Solltemperatur.

Zu Beginn einer Meßfahrt wurden - nachdem der Ofen die gewünschten Temperaturen erreicht hatte - dem Mikroprozessor die Temperatur/Zeit-Paare für die Keimbildung (T_K , t_K) und die Entwicklung (T_E , t_E) eingegeben. Sobald das Thermoelement mit der Probe mit Hilfe des Motors in den Gradientenbereich

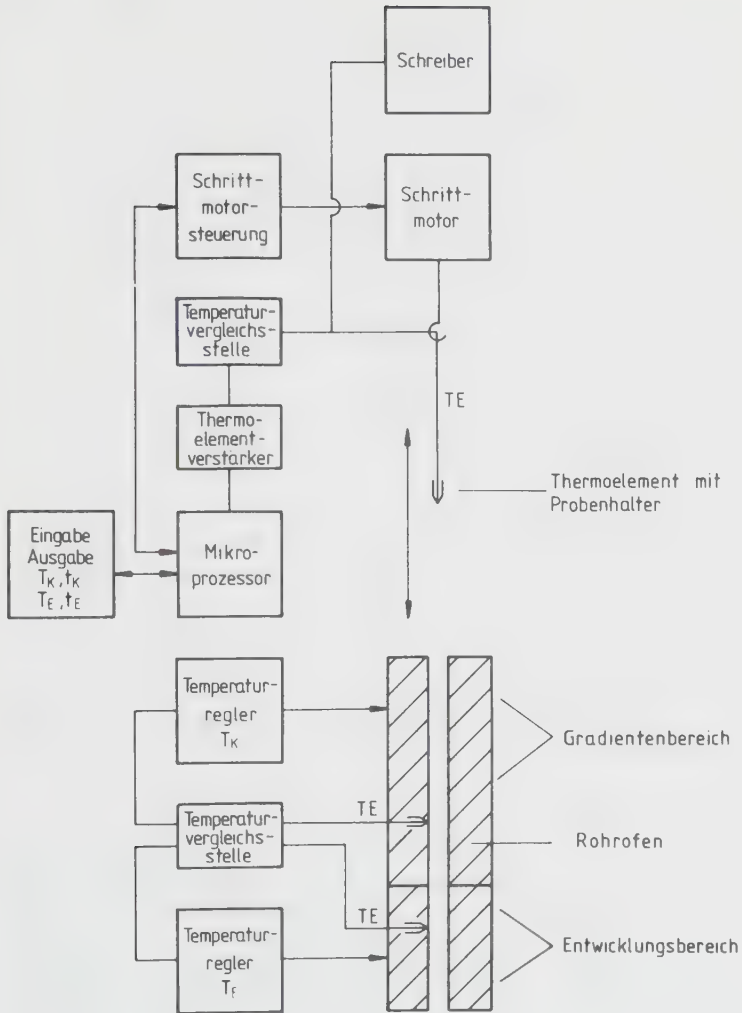


Abbildung 4.2

Skizze der Versuchsanordnung für Kurzzeittemperaturen
(TE = Thermoelement; T_K, t_K = Keimbildungstemperatur und -zeit; T_E, t_E = Entwicklungstemperatur und -zeit)

eingefahren war, wurde es durch schrittweises Verschieben der gewünschten Keimbildungstemperatur angenähert. Wenn diese auf ein Grad genau erreicht war, begann die Zeit-zählung für die Keimbildungsbehandlung. Während der Meßzeit war eine genaue Einhaltung der Solltemperatur gewährleistet, da das Thermoelement bei einer Temperaturabweichung der Probe von der vorgegebenen Temperatur durch Verschieben sofort zur Solltemperatur nachgeführt wurde. Nach erfolgter Keimbildungsbehandlung wurde die Probe zur Entwicklung in den unteren Ofenteil gefahren. War auch diese Temperung beendet, zog der Motor das Thermoelement aus dem Ofen heraus, und die Probe kühlte schnell an Luft ab.

Um einerseits am Beginn einer jeden Meßfahrt die Zeit, die eine Probe zum Erreichen der Solltemperatur benötigte, gering zu halten und andererseits ein gleichmäßiges Aufheizen der gesamten Probe auch bei sehr kurzen Behandlungsdauern zu ermöglichen, wurden neben einer massearmen Probenhalterung Glasproben mit einem Volumen von nur wenigen mm^3 verwendet. Hierdurch konnte die Zeit zur Temperaturangleichung auf etwa 10 bis 20 Sekunden reduziert werden. Bei jeder Meßfahrt ergab sich daher ein sehr eckiger Zeit/Temperatur-Verlauf. Abbildung 4.3 zeigt einen solchen typischen Verlauf, wie er am Aufzeichnungsgerät registriert wurde.

Bei der Untersuchung der Keimbildung wurden bei jeder Meßfahrt die Keimbildungsparameter T_K und t_K in geeigneter Weise variiert. Die Keimbildungszeiten betrugen dabei maximal 20 Minuten. Die Entwicklungsbedingungen wurden konstant gehalten, um die Keimbildungsergebnisse miteinander vergleichbar zu machen. Aus Vorversuchen ergab sich für die Gläser der drei handelsüblichen Glaskeramiken eine günstige Entwicklung bei $T_E = 1000^\circ\text{C}$ mit $t_E = 4 \text{ min}$. Die keimbildnervariierten Gläser wiesen nach der Entwicklung bei 1000°C eine starke Oberflächenkristallisation auf, die die Proben trübte und damit die folgende Auswertung erschwerte. Aus diesem Grund wurde die Entwicklung dieser Gläser bei niedrigerer Temperatur durchgeführt ($T_E = 970^\circ\text{C}$, $t_E = 6 \text{ min}$).

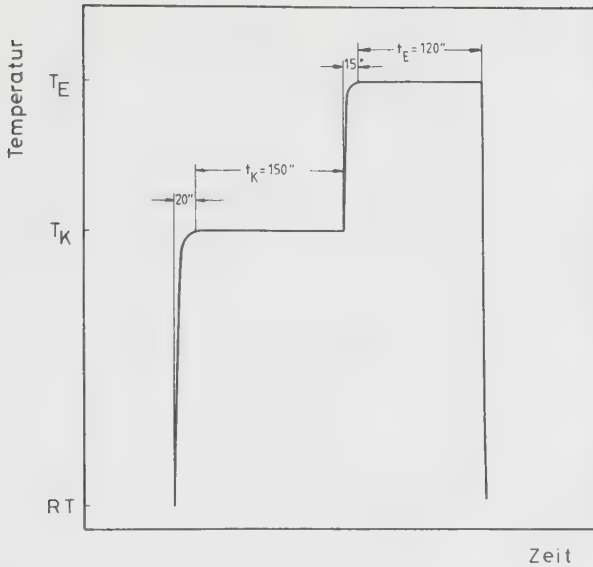


Abbildung 4.3

Zeit/Temperatur-Verlauf einer Zweistufenbehandlung
(Zeit in sec; RT= Raumtemperatur)

Das Auszählen der Kristalle erfolgte mit Hilfe eines Bildschirmmikroskops. Um bei jeder Probe die Bestimmung der Kristalldichte zu ermöglichen, wurden als Proben jeweils Glasstücke verwendet, die planparallele Ober- und Unterseiten und eine bekannte Dicke besaßen, so daß ein definiertes Probenvolumen mikroskopisch leicht auszuwerten war. Um solche Glasstücke zu erhalten, wurden die aus der Schmelze gezogenen Stäbe zu Glasstreifen geschliffen. Bei den Gläsern 1 bis 3 betrug die Probendicke 1 mm, bei den anderen Gläsern wegen der stärkeren Trübung durch Oberflächenkristallisation nur 0,5 mm.

Die Volumenkristalle konnten direkt ausgezählt werden, solange die Kristalldichte eine bestimmte Grenze nicht überschritt. Bei höheren Dichten überlagerten sich die Kristalle, und die Proben wurden wiederum trüb. Bei den 1 mm dicken Proben lag die maximale, noch unmittelbar bestimmbare Kristalldichte bei etwa $\rho = 2000 \text{ Kristalle} \cdot \text{mm}^{-3}$, bei den 0,5 mm dicken Proben bei etwa $\rho = 5000 \text{ Kristalle} \cdot \text{mm}^{-3}$. Höhere Dichten konnten nur abgeschätzt werden, indem die Kristalle einer Betrachtungsebene im Mikroskop gezählt und auf das entsprechende Volumen extrapoliert wurden[23].

Als Fehlerursache bei der Bestimmung der Kristalldichten kam in erster Linie die unterschiedliche Qualität des Probenmaterials in Frage. Schlierige Proben wiesen oft Bezirke mit sehr verschiedenen Kristalldichten auf. Zur Auswertung wurden deshalb nur solche getemperten Proben verwendet, deren Kristalle etwa gleichmäßig im Probenvolumen verteilt waren.

Bei der Bestimmung des Kristallwachstums wurden in umgekehrter Weise wie bei den Keimbildungsuntersuchungen die Keimbildungsparameter konstant gehalten und die Entwicklungsbedingungen variiert. Die Keimbildungsbehandlung wurde dabei bei jedem Glas individuell so gewählt, daß bei der Entwicklung jeweils nur wenige Volumenkristalle ($\rho < 100 \text{ Kristalle} \cdot \text{mm}^{-3}$) entstanden. Dadurch war auch mit zunehmender Größe der Kristalle ein Wachsen ohne gegenseitige Behinderung gewährleistet. Unter dem Mikroskop wurde schließlich der größte Durchmesser jeweils mehrerer Kristalle gemessen und daraus eine mittlere Kristallgröße bestimmt.

4.3. Keramisierung des Probenmaterials

Die Charakterisierung der keramisierten Gläser sollte an Hand von Ausdehnungskoeffizienten, Lichttransmission und röntgenographischen Daten der Kristallphase erfolgen. Da zur Bestimmung dieser Eigenschaften die Mikroproben wegen ihrer geringen Probensubstanz nicht geeignet waren bzw. die

Herstellung jeweils mehrerer gleichbehandelter Proben zur Erhöhung der Probenmenge sehr zeitaufwendig war, wurden unmittelbar die aus der Schmelze gezogenen Glasstäbe keramisiert und anschließend untersucht.

Bei den Keramisierungen handelte es sich wie bei den Temperungen bei der Kurzzeittempermethode um zweistufige Temperaturbehandlungen. Die Stäbe wurden zuerst einer Keimbildungsbehandlung und sofort anschließend nach schnellem Umsetzen in einen anderen Ofen einer Entwicklungsbehandlung unterzogen. Für die Untersuchungen des Einflusses der Keimbildung auf die Transmission der Glaskeramik (Kap. 5.1.3.) erfolgten die Keimbildungsbehandlungen in einem Gradientenofen (Temperaturbereich etwa 550 bis 900°C), für die Bestimmung der Eigenschaften der keimbildnervariierten Glaskeramiken (Kap. 5.2.2.) in einem Muffelofen bei jeweils einheitlicher Temperatur. Die Entwicklungsbehandlungen fanden in beiden Fällen in Muffelöfen unter den konstanten Bedingungen $T_E = 900^\circ\text{C}$ und $t_E = 15$ min statt.

Die Temperprogramme bei der Keramisierung der Stäbe konnten nicht mit der gleichen Genauigkeit ausgeführt werden wie diejenigen bei der Kurzzeittempermethode, da einerseits die Aufheizraten der Proben auf Grund der Probengröße und der Ofenträgheit wesentlich geringer waren, andererseits die Temperaturkonstanz der Keramisierungsöfen nur auf etwa ± 5 K genau war. Um die Aufheizdauer der Proben zu verkürzen, wurden die Stäbe vor der Keimbildungsbehandlung in einem weiteren Ofen bei 550°C fünf Minuten lang vorgewärmt - einer Temperbedingung, bei der noch keine Keimbildung stattfinden konnte. Durch das Vorwärmen war bei den nachfolgenden Keimbildungsbehandlungen die Temperaturkonstanz nach maximal fünf Minuten erreicht.

4.4. Röntgenographische Untersuchungen

Die Art der bei der Umwandlung der Gläser entstandenen Hauptkristallphase sowie deren Mengenanteil und die mittlere Größe

der Kristallite wurden röntgenographisch mit einem vollautomatischen Diffraktometer (D 500 Siemens) unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung an pulverisierten Glaskeramikproben ermittelt.

Die Phasenidentifizierung erfolgte an Hand von Übersichtsaufnahmen im Winkelbereich $2\theta = 10^\circ$ bis 60° (Registriereschwindigkeit $2^\circ/\text{min}$, Auflösungsvermögen $2\theta = \pm 0,05^\circ$) durch Vergleich mit vorliegenden Röntgendiagrammen.

Die Bestimmung des Kristallphasenanteils der Hochquarz-Mischkristallphase und die Größe der Kristallite wurde an Hand von Profilaufnahmen des Reflexes bei $2\theta = 48,5^\circ$ durchgeführt. Der Phasengehalt wurde dabei aus der integralen Intensität dieses Reflexes in Relation zu der des Reflexes eines Standardpräparats mit bekannter Phasenmenge erhalten[7]. Quantitative Bestimmungen des Phasengehalts waren oberhalb 10% Phasenanteil möglich; der relative Fehler betrug hierbei etwa $\pm 1,5\%$.

Die Bestimmung der mittleren volumengewichteten Kristallitgröße - sie entspricht der durchschnittlichen Länge der kohärent streuenden Bereiche in Richtung des ausgewerteten Reflexes - erfolgte nach der Methode nach Scherrer[7]. Aus der Profilaufnahme des Reflexes wurde die geometrische Halbwertsbreite der α_1 -Linie über ein Rechenprogramm ermittelt und entsprechend dem Einfluß apparativer Größen korrigiert. Die bei den vorliegenden Untersuchungen auftretenden Kristallitgrößen ($d < 100 \text{ nm}$) ließen sich mit einem Fehler von etwa $\pm 5\%$ bestimmen.

4.5. Untersuchung der Transmission

Die Transparenz einer Glaskeramik wird sowohl durch die Absorption von Licht durch Atome und Moleküle als auch durch die Lichtstreuung an den Kristalliten bestimmt. Der Absorptionsgrad hängt weitgehend von den Komponenten des Ausgangsglases ab und ist deshalb durch die Zusammensetzung vorgegeben. Die Streuung kann hingegen in starkem Maße durch die Keramisierungsbedingungen beeinflusst werden.

Die Lichtstreuung an kleinen Teilchen wird allgemein durch die Theorie von Mie beschrieben[46]. Ist die Teilchengröße wesentlich kleiner als die Lichtwellenlänge - wie dies in der Regel bei den untersuchten Glaskeramiken der Fall ist, wird die Intensität des Streulichts durch die Rayleighsche Beziehung wiedergegeben[37].

$$J(\alpha) = J_0 \left[\frac{1 + \cos^2 \alpha}{r^2} \right] \frac{8\pi^4}{\lambda^4} d^6 \left[\frac{M^2 - 1}{M^2 + 2} \right]^2 \quad (4.1)$$

mit J = Intensität des Streulichts pro Teilchen
 α = Streuwinkel
 J_0 = einfallende Strahlungsintensität
 r = Abstand vom streuenden Teilchen
 λ = Wellenlänge des Lichts
 d = Teilchengröße
 M = Verhältnis der Brechungsindizes von
Teilchen- und Umgebungsphase

Aus ihr geht hervor, daß kurzwelliges Licht entschieden stärker als langwelliges Licht gestreut wird. Transparente Glaskeramiken zeigen daher in der Aufsicht häufig einen bläulichen Schimmer, der sich mit zunehmender Trübung verstärkt (Tyndalleffekt).

Aus obiger Gleichung wird weiterhin deutlich, daß es für die Vermeidung von Streustrahlung bzw. für die Erzielung einer hohen Transparenz zwei voneinander unabhängige Kriterien gibt. Entweder sind die Kristallite sehr klein, oder die Brechungsindizes von kristalliner und glasiger Phase weitgehend ähnlich.

Eine Abstimmung der beiden Brechungsindizes ist bei Glaskeramiken im allgemeinen sehr schwierig, da über die genaue chemische Zusammensetzung der beiden Phasen, die Beschaffenheit der Grenzflächen und mögliche Spannungszustände zwischen Glas- und Kristallphase nur geringe Kenntnisse vorliegen.

Aus diesem Grund kann eine Beeinflussung der Transparenz nur über eine Veränderung der Kristallitgröße versucht werden. Nimmt man an, daß das Verhältnis der Brechungsindizes von Glas- und Kristallphase unabhängig von der Kristallitgröße ist, können die Transmissionswerte als ein relatives Maß für

die Größe der Kristallite in einer Glaskeramik herangezogen werden. Da die Kristallitgröße weitgehend durch die Menge der während der Keimbildungsbehandlung entstandenen Keime bestimmt wird, können somit aus den Transmissionswerten Hinweise auf die Intensität der im Glas stattgefundenen Keimbildung gewonnen werden.

Die Transmissionsuntersuchungen der Glaskeramiken wurden an einem Doppelstrahlspektrometer (Perkin Elmer) durchgeführt. Die Messungen erfolgten gegenüber einem Vergleichsstrahl in Luft. Auf Grund der Reflexionsverluste an den beiden Grenzflächen der Probe betrug der theoretisch maximal erreichbare Transmissionsgrad etwa 92%¹⁾.

Als Proben dienten 2 mm dicke, beidseitig polierte Glaskeramikstreifen, die aus den keramisierten Stäben herausgeschliffen worden waren. Für jede Probe wurde ein Transmissionsspektrum im Wellenlängenbereich von 300 bis 800 nm aufgenommen. Als Vergleichswert der Transmission der verschiedenen gekeimten Glaskeramikproben wurde jeweils der Transmissionsgrad bei $\lambda = 450$ nm herangezogen. Bei dieser kurzen Wellenlänge war der Unterschied der Transmissionsspektren am deutlichsten zu erkennen. Der absolute Fehler bei der Bestimmung der Transmission betrug infolge der oft unterschiedlichen Probenqualität etwa $\pm 5\%$.

4.6. Untersuchungen mit der Differentialthermoanalyse (DTA)

Die Bestimmung des Temperaturbereichs hoher Keimbildungsraten mit der DTA erfolgte nach der von Marotta et al. [48,49] beschriebenen Methode. Sie beruht auf der Verschiebung der Kristallisationspeaks von Gläsern, die einer vorherigen Keimbildungsbehandlung unterzogen worden sind, gegenüber dem Peak eines unbehandelten Glases. Wie bei der nachfolgenden Betrachtung

1) Für die Reflexion an einer Glasoberfläche gilt bei senkrechtem Lichteinfall $R = (n-1)^2 / (n+1)^2$ [47]. Der Brechungsindex der untersuchten Glaskeramiken betrug $n_D = 1,546$.

tung erläutert wird, tritt der Kristallisationspeak während einer DTA-Untersuchung umso eher auf, je mehr Keime bei der Vorbehandlung im Glas entstanden sind.

Die Gesamtzahl N_V von Keimen eines bestimmten Probenvolumens, von denen bei einer DTA-Fahrt die Kristallisation ausgehen kann, setzt sich aus der Zahl N_{OF} von Keimen an der Oberfläche der pulverisierten Probensubstanz, der Zahl N_β von Keimen, die sich während des Aufheizens beim Durchfahren des Keimbildungsbereichs bilden, und der Zahl N_{KB} von Keimen, die bereits im Probenmaterial vorhanden sind, zusammen.

$$N_V = N_{OF} + N_\beta + N_{KB} \quad (4.2)$$

N_{KB} wird durch die vorherige Keimbildungsbehandlung bestimmt. Je nach den Temperatur/Zeit-Bedingungen dieser Behandlung kann N_{KB} in sehr verschiedenen Größenordnungen vorliegen. N_{OF} ist bei allen Untersuchungen konstant, wenn Probenmaterial jeweils gleicher Körnung verwendet wird. Finden die DTA-Fahrten mit gleicher Aufheizgeschwindigkeit β statt, so kann auch N_β als nahezu konstant angesehen werden.¹⁾

Grundlage für die Bestimmung des Keimbildungsbereichs aus DTA-Untersuchungen sind die theoretischen Überlegungen zur Umwandlungskinetik von Borchardt & Daniels [50] und Augis & Benett [51]. Den Ausgangspunkt bildet dabei die Johnson-Mehl-Avrami-Gleichung, mit der allgemein die Kinetik einer isothermen Phasenumwandlung beschrieben wird [16].

$$x = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (4.3)$$

mit x = umgewandelte Menge
 t = Reaktionszeit
 K = Reaktionskonstante
 n = morphologischer Faktor

Der Faktor n (Avrami-Parameter) gibt die Art der Kristalli-

¹⁾ N_β kann zwar durch die Vorbehandlung des Glases beeinflusst werden (s. Kap. 5.1.1.4.), jedoch sind bei stark keimenden Gläsern die Veränderungen von N_β gegenüber der Zahl der bei den jeweiligen Vorbehandlungen gebildeten Keime zu vernachlässigen.

sation und die Morphologie der Kristallisationsprodukte an und liegt im allgemeinen zwischen 1 und 4. In die Reaktionskonstante K gehen die Keimbildung und das Kristallwachstum ein. Im Falle einer konstanten Keimbildungsrate und einem isotropen Kristallwachstum gelten beispielsweise

$$K = \frac{\pi}{5} I \Gamma^3 \quad \text{und} \quad n = 4 \quad (4.4)$$

mit I = Keimbildungsrate

Γ = Kristallwachstumsgeschwindigkeit

Liegt dagegen zu Beginn der Reaktion eine feste Zahl von Keimen in der Probe vor und findet während der eigentlichen Phasenumwandlung keine weitere Keimbildung statt, sind

$$K = \frac{4\pi}{5} N_V \Gamma^3 \quad \text{und} \quad n = 3 \quad (4.5)$$

mit N_V = Keimzahl pro Volumen

Das Kristallwachstum kann bei nicht zu geringer Unterkühlung vereinfacht durch

$$\Gamma = A \exp(-E_\Gamma/kT) \quad (4.6)$$

mit A = Konstante

E_Γ = Aktivierungsenergie des Kristallwachstums

ausgedrückt werden. Gleichung 4.5 geht damit über in

$$K = C N_V \exp(-E/kT) \quad (4.7)$$

mit C = Konstante

$E = 3 \cdot E_\Gamma$

Nach Borchardt & Daniels ist bei einer DTA-Fahrt die Reaktionsrate $\partial x / \partial t$ proportional zur Temperaturabweichung ΔT zwischen der Inertsubstanz und der kristallisierenden Probe.

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \dot{x} = C' \Delta T \quad (4.8)$$

mit C' = Konstante

Das Maximum des DTA-Peaks ist dann durch die Bedingung

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} = \ddot{x} = 0 \quad (4.9)$$

gegeben. An der Stelle des Maximums erhalten Augis & Benett nach ausführlicher Rechnung die Beziehung

$$Kt \approx 1 \quad (4.10)$$

Diese Gleichung kann unter Verwendung von Gleichung 4.7 und mit der Voraussetzung, daß die Reaktionszeit t umgekehrt proportional zur konstanten Aufheizrate β der DTA-Fahrt ist, in

$$\ln N_V - \ln \beta = \frac{E}{K} \frac{1}{T_P} + C \quad (4.11)$$

mit T_P = Temperatur des DTA-Peakmaximums

überführt werden.

Mit Gleichung 4.2 lautet Gleichung 4.11 für eine unbehandelte Probe

$$\ln (N_{OF} + N_\beta) - \ln \beta = \frac{E}{K} \frac{1}{T_P^0} + C \quad (4.12)$$

und für eine Probe mit vorheriger Keimbildungsbehandlung

$$\ln (N_{OF} + N_\beta + N_{KB}) - \ln \beta = \frac{E}{K} \frac{1}{T_P} + C \quad (4.13)$$

Die Differenz der Gleichungen 4.12 und 4.13 ergibt mit der Annahme, daß bei stark keimenden Gläsern $N_{KB} \gg N_{OF} + N_\beta$ gilt,

$$\ln N_{KB} \approx \frac{E}{K} \left[\frac{1}{T_P} - \frac{1}{T_P^0} \right] \quad (4.14)$$

Damit ist der Ausdruck $(1/T_P - 1/T_P^0)$, der die Temperaturverschiebung der Kristallisationspeaks wiedergibt, ein Maß für die Zahl der während einer bestimmten Keimbildungsbehandlung

entstandenen Keime. Aus der Auftragung von $(1/T_P - 1/T_P^0)$ gegen die Temperaturen dieser Behandlungen kann derjenige Temperaturbereich bestimmt werden, in dem die stärkste Keimbildung stattgefunden hat.

Die Untersuchungen der Keimbildung mit der DTA wurden in der Thermowaage 404 von Netzsch an den Gläsern 1 und 2 durchgeführt. Die DTA-Fahrten erfolgten in Probenträgern aus Platin mit einer Probenmenge von jeweils 200 mg. Um keine zu starke Oberflächenkristallisation zu verursachen, wurde grobkörniges Probenmaterial verwendet (Körnung 0,5 bis 1 mm). Als Inertsubstanz diente Al_2O_3 ; die Aufheizrate betrug einheitlich 5 K/min. Die Temperungen für die Keimbildung wurden ebenfalls in der DTA-Apparatur vollzogen. Die Proben wurden dabei auf die jeweilige Keimbildungstemperatur aufgeheizt und dort eine bestimmte Zeit lang gehalten (t_K zwischen 15 min und 8 h). Unmittelbar anschließend erfolgte die DTA-Fahrt. Die Temperaturen der Peakmaxima konnten aus den Schreiberdiagrammen bestimmt werden.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Keimbildung und Kristallwachstum in Ausgangsgläsern handelsüblicher Glaskeramiken

5.1.1. Keimbildung

5.1.1.1. Keimbildung in Glas 1

Die Bestimmung der Keimbildung erfolgte mit der in Kap. 4.2. beschriebenen Versuchsmethode. Bei jeweils konstanter Keimbildungstemperatur wurde die Dichte ρ der Kristalle im Glas in Abhängigkeit von der Keimbildungszeit ermittelt; die Entwicklungsbedingungen betrug einheitlich $T_E = 1000^\circ\text{C}$ und $t_E = 4$ min. Wie Vorversuche zeigten, lag das Probenmaterial in keimfreiem Zustand vor, da in Gläsern, die ohne vorherige Keimbildungsbehandlung nur im Entwicklungsbereich getempert worden waren, keine Kristalle beobachtet wurden. Die $\rho(t)$ -Kurven oder sogenannten Keimbildungsisothermen sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Steigungen dieser Isothermen entsprechen den jeweiligen Keimbildungsraten.

Je nach Keimbildungstemperatur sind die Formen der Keimbildungsisothermen sehr unterschiedlich. Ihnen liegt jedoch allen ein gemeinsamer Kurventyp zugrunde, der durch drei charakteristische Bereiche gekennzeichnet ist. Der erste Bereich stellt von $t_K = 0$ bis zu einem Zeitpunkt $t = t_0$, bei dem der erste Kristall beobachtet wird, ein Zeitintervall der Verzögerung dar, in dem keine wirksame Keimbildung stattfindet und dementsprechend die Keimbildungsrate gleich null ist. Dieser Verzögerung folgt als zweiter Bereich ein Zeitraum, in dem die Kristalldichte etwa exponentiell zunimmt, und folglich die Keimbildungsrate ansteigt. Im dritten Bereich schließlich nimmt die Kristalldichte linear mit der Keimbildungszeit zu, so daß eine konstante Keimbildungsrate vorliegt.

Die drei Bereiche sind bei den einzelnen Isothermen unterschiedlich stark ausgebildet. Mit zunehmender Temperatur verringert sich das Verzögerungsintervall und der Bereich

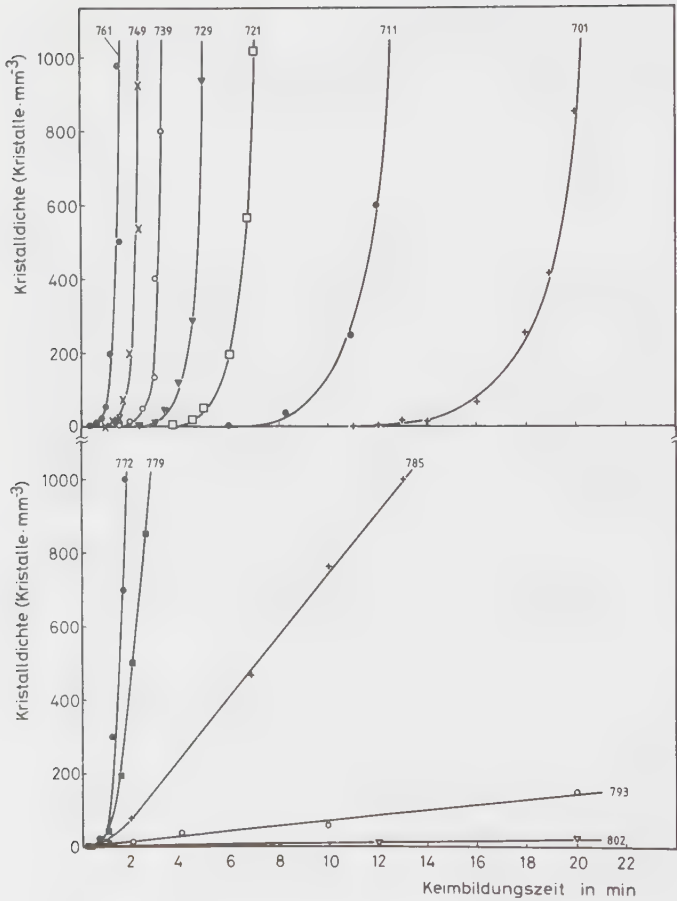


Abbildung 5.1

Abhängigkeit der Kristalldichte von der Keimbildungszeit bei verschiedenen Keimbildungstemperaturen (in °C)

mit ansteigender Keimbildungsrate verliert seine ausgeprägte Form. Der lineare Abschnitt ist allerdings erst bei den Isothermen oberhalb 779°C eindeutig zu erkennen. Bei den Iso-

thermen zwischen 729°C und 772°C , die nach der anfänglichen Verzögerung einen sehr steilen Anstieg zeigen, ist noch nicht sicher zu entscheiden, ob bereits konstante Keimbildungsraten erreicht sind. Diese Isothermen konnten nur über einen kurzen Zeitraum verfolgt werden, da wegen der hohen beobachteten Keimbildungsraten (maximale Steigung ca. 10^3 Kristalle $\cdot\text{mm}^{-3}\text{min}^{-1}$) die höchste auswertbare Kristalldichte sehr schnell überschritten war.

Um einen Hinweis auf die Höhe der Keimbildungsraten zu erhalten, die bei diesen Temperaturen erreicht werden können, wurden Proben bei den Temperaturen oben genannter Isothermen eine Stunde lang gekeimt, in gleicher Weise wie bisher entwickelt und anschließend röntgenographisch untersucht. Es ergab sich beispielsweise für die Probe bei $T_K = 749^{\circ}\text{C}$ eine Kristallitgröße von 74 nm und ein Kristallphasenanteil von 71%, woraus sich unter der Annahme, daß für die Entstehung eines jeden Kristallits ein Keim notwendig war, eine Keimbildungsrate in der Größenordnung von etwa 10^{10} Keime $\cdot\text{mm}^{-3}\text{min}^{-1}$ abschätzen läßt. Der große Unterschied zwischen dieser und den oben erwähnten, höchsten experimentell bestimmten Keimbildungsraten zeigt, daß bei den obigen Isothermen die Bereiche mit konstanter Steigung bzw. Keimbildungsrate bei weitem noch nicht erreicht sind.

Die zeitliche Veränderung des Temperaturbereichs, in dem Keimbildung stattfindet, geht aus Abbildung 5.2 hervor. In ihr ist die Kristalldichte in Abhängigkeit von der Keimbildungstemperatur bei jeweils konstanten Keimbildungszeiten aufgetragen. Die Daten hierzu wurden aus den Isothermen in Abbildung 5.1 gewonnen.¹⁾

Mit zunehmender Keimbildungszeit steigt die Kristalldichte so stark an, daß nur bei sehr kurzen Zeiten vollständige Kurven erhalten werden konnten. Gleichzeitig verbreitert sich das Temperaturintervall, in dem Keimbildung beobachtet wird, durch die Verschiebung der unteren Grenze der Keim-

¹⁾ Es sei darauf hingewiesen, daß es sich bei den Kurven in Abb. 5.2 nicht um die sogenannten klassischen Keimbildungskurven handelt, wie sie z.B. in Abb. 3.5 (Kap. 3.1.) dargestellt waren. Solche Kurven geben nämlich die Temperaturabhängigkeit der quasi-stationären Keimbildungsrate wieder und sind daher unabhängig von der Keimbildungszeit.

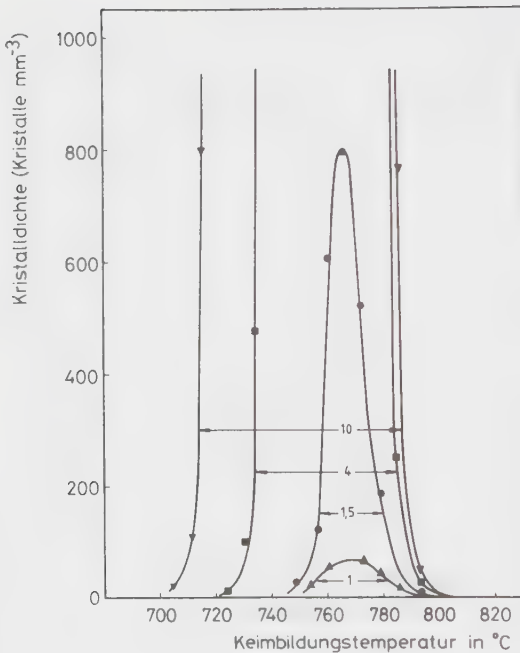


Abbildung 5.2

Abhängigkeit der Kristalldichte von der Keimbildungstemperatur bei jeweils konstanter Keimbildungszeit (in min)

bildung zu tieferen Temperaturen sehr stark. Die obere Keimbildungsgrenze ist dagegen nur in geringem Maß von der Keimbildungszeit abhängig.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß die Keimbildung in entscheidender Weise durch nicht-stationäre Effekte gekennzeichnet ist. Wie in Kap. 3.2. beschrieben, kommt die nicht-stationäre Keimbildung durch die Anpassung einer beliebigen, im Glas vorliegenden Größenverteilung von Embryonen an die zur jeweiligen Keimbildungstemperatur gehörende quasi-stationäre Verteilung zustande. Da das Probenmaterial in abgeschrecktem Zustand vorlag, war in den Versuchsgläsern

eine Embryovertelung eingefroren, die zu einer hohen, jedoch nicht näher bekannten Temperatur gehörte. Die typische Form der in Abbildung 5.1 dargestellten Isothermen resultiert aus der kontinuierlichen Verschiebung der Embryovertelungen in Richtung zu größeren Embryonen. Zunächst existieren über einen bestimmten Zeitraum hinweg noch keine genügend großen Embryonen, die als Keime wirksam sein könnten. Diese Zeit wird bei den Keimbildungsuntersuchungen als Verzögerungszeit gemessen. Sie ist vorüber, sobald es dem ersten Embryo gelingt, die kritische Keimgröße zu überschreiten¹⁾. Von nun an erreichen immer mehr Embryonen pro Zeiteinheit die kritische Größe, so daß die Keimbildungsrate ansteigt. Sie geht in eine konstante Rate über, wenn die Embryovertelung den quasi-stationären Zustand erreicht hat.

Die Geschwindigkeit, mit der die Verschiebung der Embryovertelungen erfolgt, hängt - wie am unterschiedlichen Verlauf der Isothermen zu erkennen ist - sehr stark von der Temperatur ab. Als Zeitmaß für die Keimbildungskinetik war in der Theorie der nicht-stationären Keimbildung (Kap. 3.2.) die Induktionsperiode τ eingeführt worden, deren Temperaturabhängigkeit nach Gleichung 3.39 im wesentlichen durch diejenige der Viskosität bestimmt wird. In den vorliegenden Untersuchungen wurde jedoch nicht τ , sondern die Zeit t_0 bis zum Entstehen des ersten stabilen Keims als entscheidendes Maß für die Kinetik der Keimbildung gemessen.

In Abbildung 5.3 sind die Temperaturabhängigkeiten der Verzögerungszeit und der Viskosität von Glas 1 gegenübergestellt. Für beide Größen ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur, aus der die Aktivierungsenergien $E_{t_0} = 415 \pm 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $E_{\eta} = 530 \pm 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt werden konnten. Der Unterschied in den Aktivierungsenergien deutet darauf hin, daß die energetischen Bedingungen für die Umordnungsvorgänge von Teilchen beim viskosen Fließen nicht identisch mit denen beim Anlagern von Teilchen an bestehende Embryonen

1) Bei der Keimentwicklungsmethode müssen die Embryonen die zur Entwicklungstemperatur gehörende kritische Größe überschreiten, um als wirksame Keime bei der Entwicklungsbehandlung vorzuliegen. Näheres zum Einfluß der Entwicklungstemperatur auf die Keimbildung in Kap. 5.1.1.3.

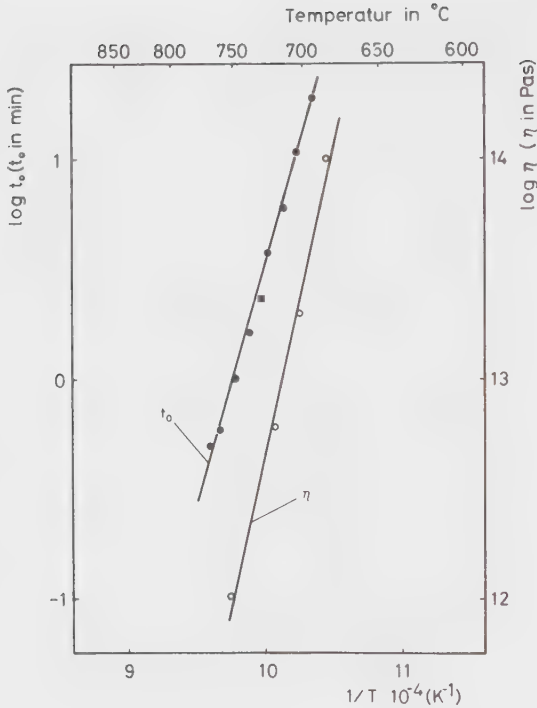


Abbildung 5.3

Temperaturabhängigkeit der Verzögerungszeit und der Viskosität von Glas 1

sind. Hierfür könnten Spannungszustände an der Glas/Embryo-Grenzfläche verantwortlich sein [52], insbesondere wenn man berücksichtigt, daß bei einem Vielkomponentensystem wie dem untersuchten Glas starke Konzentrationsgradienten im Bereich der Grenzfläche vorliegen können.

Aus der unterschiedlichen Form der Isothermen in Abbildung 5.1 ist zu erkennen, daß die Begrenzungen des Keimbildungsgebiets bei hohen und tiefen Temperaturen durch zwei verschiedene Mechanismen zustande kommen. Bei niedrigen Temperaturen sind

nicht-stationäre Vorgänge maßgebend. Unterhalb der Temperatur, bei der die Verzögerungszeit größer als die experimentelle Versuchszeit wird, kann keine Keimbildung mehr beobachtet werden. Bei hohen Temperaturen hingegen, bei denen die Einstellung des quasi-stationären Zustandes schnell erfolgt, wird die Keimbildungsgrenze durch die Abnahme der quasi-stationären Raten auf einen experimentell nicht mehr feststellbaren Wert verursacht.

Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 5.4 die Temperaturabhängigkeit der quasi-stationären Raten dargestellt, die in Abbildung 5.1 aus den Isothermen bei den Temperaturen oberhalb $T_K = 779^{\circ}\text{C}$ bestimmt werden konnten.

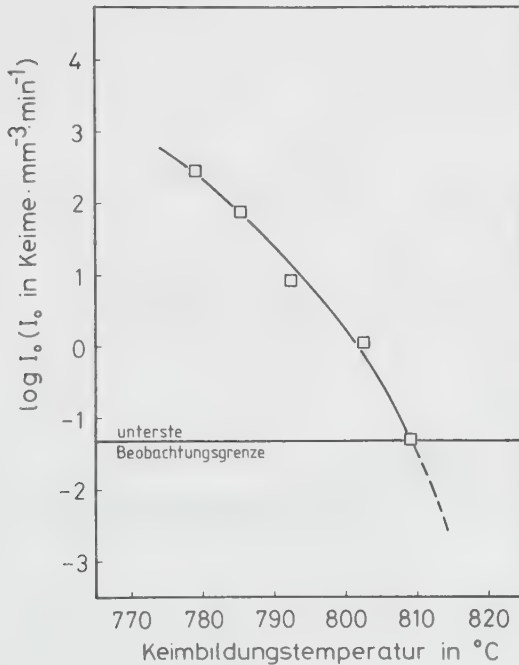


Abbildung 5.4

Abhängigkeit der quasi-stationären Keimbildungsrate von der Temperatur (Glas 1)

Die Temperatur von 809°C stellt bei der vorgegebenen Keimbildungszeit von maximal 20 Minuten die obere Keimbildungsgrenze dar. Ein Vergleich der Kurve in Abbildung 5.4 mit den in Kap. 3.1. für $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ -Glas berechneten Keimbildungskurven (Abb. 3.5) zeigt für die Temperaturabhängigkeit der quasi-stationären Raten im Bereich hoher Keimbildungstemperaturen eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen der Theorie und den experimentellen Ergebnissen von Glas 1.

Die Abhängigkeit der Keimbildung von der Zeit und der Temperatur kann in übersichtlicher Form in einem Zeit-Temperatur-Umwandlung-(ZTU)-Diagramm wiedergegeben werden. Die umgewandelte Menge entspricht dabei der Kristalldichte. Alle Zeit/Temperatur-Bedingungen bei der Keimbildungsbehandlung, die zu gleichen Kristalldichten führen, sind durch Linien verbunden. Abbildung 5.5 zeigt das ZTU-Diagramm der Keimbildung von Glas 1. Zu seiner Aufstellung wurden wiederum die Daten aus Abbildung 5.1 verwendet.

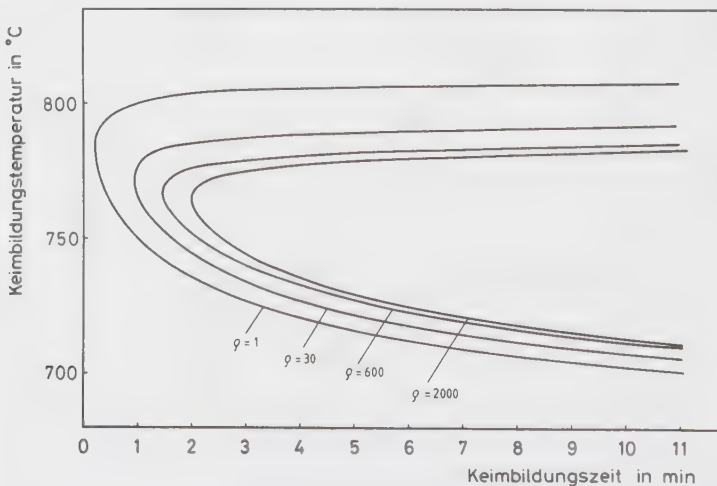


Abbildung 5.5

Zeit-Temperatur-Umwandlung-(ZTU)-Diagramm der Keimbildung von Glas 1 mit verschiedenen Kristalldichtelinien

Die äußerste Begrenzung des Keimbildungsgebiets stellt die $f = 1$ -Dichtelinie dar. Sie gibt die Keimbildungsbedingungen an, die jeweils zur Entstehung des ersten wirksamen Keims führen. Innerhalb der $f = 2000$ -Dichtelinie konnten wegen zu hoher Kristalldichten keine Auswertungen mehr erfolgen. Die charakteristische Form der Dichtelinien resultiert aus dem Zusammenwirken der beiden oben genannten, unterschiedlichen Mechanismen, die für die Begrenzung des Keimbildungsgebiets bei hohen und niedrigen Temperaturen verantwortlich sind. Durch diese Form der Linien ergibt sich ein kritischer Temperaturbereich, in dem die zur Bildung des ersten Keims notwendigen Zeiten minimal sind.

Die Kenntnis des ZTU-Diagramms der Keimbildung und insbesondere die Kenntnis der $f = 1$ -Dichtelinie ist für Formgebungs- und Umformprozesse stark keimender Gläser von großer Bedeutung. Aus einem solchen Diagramm geht hervor, welche Temperaturführungen möglich sind, ohne Keimbildung im Glas zu bewirken. Bei der Formgebung der Glasschmelze, vor allem beim Herstellen von Gußstücken gilt das Interesse der oberen Keimbildungsgrenze. Während des Gießens darf die Temperatur des Glases nicht vorübergehend unter diese Grenze absinken, da sonst die Bildung von Keimen und bei Wiederanstieg der Temperatur das Wachsen von Kristallen unvermeidlich ist. Für eine Heißnachverarbeitung sind die Verzögerungszeiten bzw. der Verlauf der $f = 1$ -Dichtelinie besonders im kritischen Temperaturbereich von Interesse. Ein Aufheizen des Glases ist ohne die Entstehung von Keimen nur möglich, wenn dieser kritische Temperaturbereich innerhalb der kürzesten Verzögerungsdauer durchfahren wird. Aus Abbildung 5.5 ist zu ersehen, daß bei Glas 1 diese Dauer unterhalb von 15 Sekunden liegt.

5.1.1.2. Keimbildung der Gläser 2 und 3 und Vergleich mit Glas 1

In der gleichen Weise wie bei Glas 1 wurde die Keimbildung der beiden anderen Glaskeramik-Ausgangsgläser untersucht. Auch diese Gläser lagen in keimfreiem Zustand vor, wie Versuche ergaben. Abbildung 5.6 zeigt an Glas 2 ermittelte Keimbildungsisothermen; in Abbildung 5.7 ist das aus den Isothermen bestimmte ZTU-Diagramm der Keimbildung dargestellt.

Beide Abbildungen lassen erkennen, daß die Keimbildung in Glas 2 nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie in Glas 1 abläuft. Glas 2 zeigt jedoch eine wesentlich stärkere Keimbildung, was sowohl durch den größeren Temperaturbereich, in dem Keimbildung erfolgt, als auch durch die kürzere Dauer der nicht-stationären Effekte zum Ausdruck kommt. Bei Temperaturen oberhalb 770°C sind die Verzögerungszeiten bereits so kurz, daß die Entstehung des ersten Kristalls nicht mehr beobachtet werden konnte. Das bedeutet, daß in diesen Fällen die Bildung von Keimen bei einer Meßfahrt bereits während der kurzen Dauer, die für die Angleichung der Probestemperatur an die vorgegebene Keimbildungstemperatur erforderlich war, erfolgte. Diese Dauer, die - wie in Kap. 4.2. erwähnt - etwa 10 bis 20 Sekunden betrug und bei der Zeitmessung der Keimbildungsbehandlung nicht erfaßt wurde, genügte bei bestimmten Temperaturen sogar - wie aus dem ZTU-Diagramm hervorgeht - für die Entstehung von Kristalldichten von über $2000 \text{ Kristalle} \cdot \text{mm}^{-3}$.

Eine Folge der starken Keimbildung war, daß die obere Keimbildungsgrenze mit der bisherigen Temperaturführung bei den Keimbildungsversuchen - also Aufheizen der Proben von Raumtemperatur und Temperaturangleichung an die Solltemperatur - nicht ermittelt werden konnte. Der Grund lag darin, daß bei den nahe der oberen Keimbildungsgrenze gelegenen Keimbildungstemperaturen durch die Keime, die sich bereits während des Temperaturangleichungsprozesses bei niedrigeren Temperaturen bildeten, eine stärkere Keimbildung vorgetäuscht wurde, als sie tatsächlich stattfand. Die Keimbildungstemperaturen in der Nähe der oberen Keimbildungsgrenze mußten deshalb bei absteigender Temperaturführung angesteuert werden, damit die

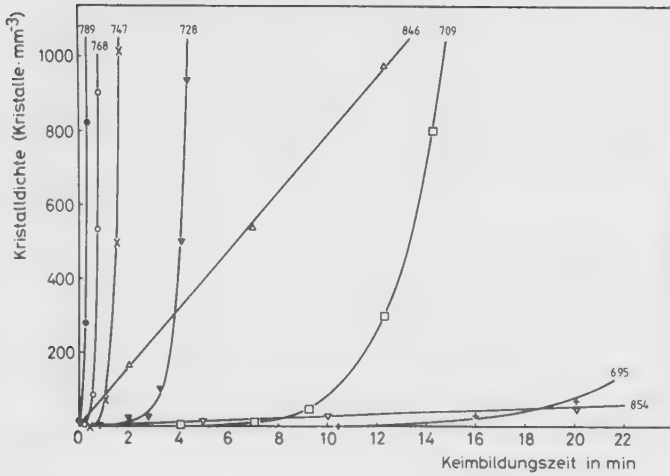


Abbildung 5.6

Abhängigkeit der Kristalldichte von der Keimbildungszeit bei verschiedenen Keimbildungstemperaturen (in $^{\circ}\text{C}$) (Glas 2)

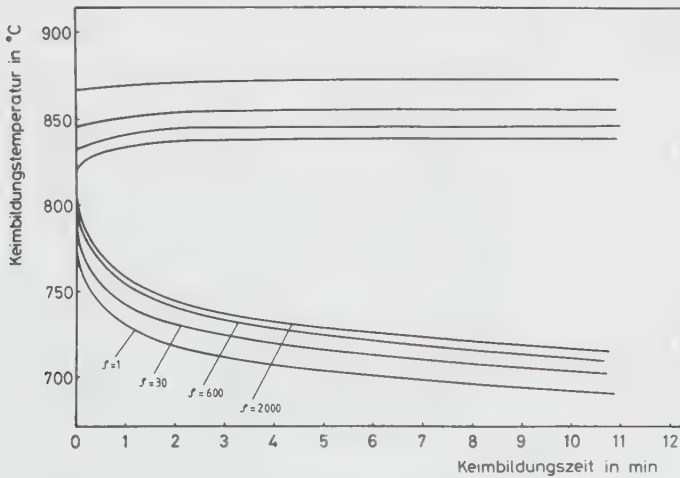


Abbildung 5.7

ZTU-Diagramm der Keimbildung von Glas 2 mit verschiedenen Kristalldichtelinien

Temperaturangleichung von der Seite hoher Temperaturen aus erfolgte, bei denen auf Grund der sehr geringen Keimbildungsraten keine unerwünschte Keimbildung auftreten konnte. Die Glasproben wurden hierzu vor den jeweiligen Untersuchungen schnell von Raumtemperatur auf die Entwicklungstemperatur gebracht; anschließend erfolgten die Zweistufenbehandlungen wie gewohnt.

Das Keimbildungsverhalten von Glas 3 war dem von Glas 2 sehr ähnlich. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse von Glas 3 nicht im einzelnen, sondern nur beim folgenden Vergleich mit denen der anderen beiden Gläser aufgeführt. In Abbildung 5.8 sind die Temperaturabhängigkeit der Verzögerungszeiten und in Abbildung 5.9 die ZTU-Diagramme der drei Gläser gemeinsam dargestellt.

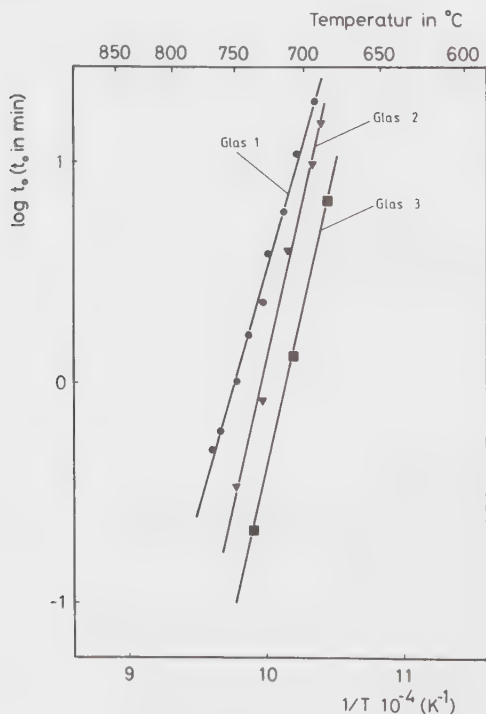


Abbildung 5.8

Temperaturabhängigkeit der Verzögerungszeiten der drei Ausgangsgläser

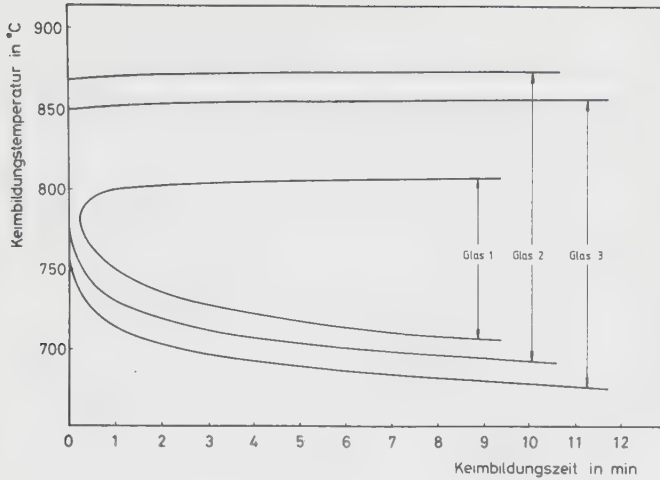


Abbildung 5.9

ZTU-Diagramme ($\rho = 1$ -Dichtelinien) der drei Ausgangsgläser

Der Übersicht halber sind die ZTU-Diagramme nur durch die $\rho = 1$ -Dichtelinien ausgedrückt, deren Verlauf bei einer Temperaturbehandlung des Glases von entscheidender Bedeutung ist.

Die Ähnlichkeit des Keimbildungsverhaltens der Gläser 2 und 3 zeigt sich sowohl durch die gleichen Steigungen der Geraden in Abbildung 5.8, aus denen eine Aktivierungsenergie von $530 \pm 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für den Anlagerungsprozeß von Teilchen an Embryonen bestimmt wurde, als auch durch die Keimbildungsgebiete selbst (Abb. 5.9), die gleiche Form besitzen und nur geringfügig auf der Temperaturachse gegeneinander verschoben sind. An Hand der ZTU-Diagramme ist deutlich zu erkennen, daß die Verarbeitung bzw. die Weiterverarbeitung der Gläser 2 und 3 problematischer ist als die von Glas 1. So kann sowohl beim Glasformgebungsprozeß auf Grund der hohen oberen Keimbildungsgrenzen, als auch beim Aufheizen des Glases für eine Heißnachverarbeitung auf Grund der extrem kurzen Verzögerungs-

zeiten leicht unerwünschte Keimbildung auftreten. Da diese Verzögerungszeiten im kritischen Temperaturbereich nur wenige Sekunden betragen und darüber hinaus der kritische Temperaturbereich sehr ausgedehnt ist, sind diese Gläser für eine Heißnachverarbeitung sehr wenig geeignet.

Die Zusammensetzungen der drei Gläser sind laut Tabelle 4.1 (Kap. 4.1.) sehr komplex und unterscheiden sich jeweils in mehreren Komponenten. Es ist deshalb nicht möglich, die unterschiedlich starke Keimbildung von Glas 1 und der Gläser 2 und 3 auf das Vorhandensein bestimmter Komponenten zurückzuführen. Gerade die Tatsache, daß Glas 1 das kleinste Keimbildungsgebiet aufweist, obwohl es den höchsten molaren Anteil an den Keimbildneroxiden TiO_2 und ZrO_2 und darüber hinaus noch P_2O_5 besitzt, macht deutlich, daß das spezifische Keimbildungsverhalten nicht nur durch einzelne Komponenten, sondern in entscheidendem Maß auch durch das Zusammenwirken aller Glasbestandteile bestimmt wird.

5.1.1.3. Einfluß der Entwicklungstemperatur auf die Kristalldichte

Die Entwicklungsbedingungen waren bei den bisherigen Untersuchungen mit $T_E = 1000^\circ\text{C}$ und $t_E = 4$ min konstant gehalten worden. Am Beispiel von Glas 1 wurde im folgenden geprüft, ob die Zahl der bei der Entwicklung entstehenden Kristalle von der Höhe der Entwicklungstemperatur abhängt.¹⁾

Die Proben wurden unter jeweils gleichen Bedingungen gekeimt und anschließend bei verschiedenen Temperaturen entwickelt. Als Keimbildungstemperatur wurde $T_K = 785^\circ\text{C}$ gewählt, da bei dieser Temperatur auf Grund der niedrigen quasi-stationären Keimbildungsrate (s. Abb. 5.1) bei jeder Meßfahrt die Entstehung einer annähernd gleichen Anzahl von Keimen gewährleistet war.

1) Untersuchungen ähnlicher Art wurden von James[23] und Kalinina[53] an $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Glas durchgeführt. Während James keinen signifikanten Einfluß der Höhe der Entwicklungstemperatur auf die Kristalldichte nachweisen konnte, stellte Kalinina einen deutlichen Einfluß fest.

Abbildung 5.10 zeigt die Abhängigkeit der Kristalldichte von der Entwicklungstemperatur zweier Probenserien, die unterschiedlich lang gekeimt worden waren.

Je höher die Entwicklungstemperaturen liegen, desto weniger Keime können zu Kristallen entwickelt werden. Es wurde sogar jeweils eine Temperaturgrenze festgestellt, oberhalb der sich keine Kristalle mehr beobachten ließen.

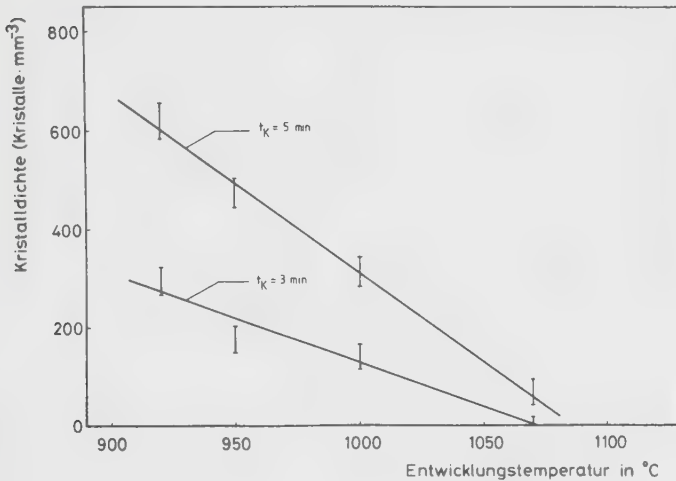


Abbildung 5.10

Abhängigkeit der Kristalldichte zweier verschieden lang gekeimter Proben von der Entwicklungstemperatur

In Abbildung 5.11 ist der Einfluß der Höhe der Entwicklungstemperatur auf die Keimbildungskinetik am Beispiel zweier Isothermen aus Abbildung 5.1 ($T_K = 721^{\circ}\text{C}$ und 739°C) dargestellt. Es ist gut zu erkennen, daß bei der Entwicklungstemperatur $T_E = 930^{\circ}\text{C}$ nicht nur höhere Kristalldichten, sondern auch kürzere Verzögerungszeiten als bei $T_E = 1000^{\circ}\text{C}$ erhalten werden;

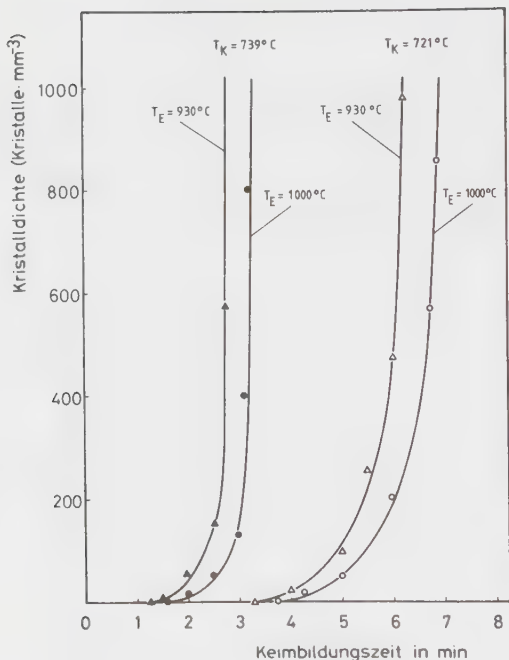


Abbildung 5.11

Einfluß unterschiedlicher Entwicklungstemperaturen auf die Lage der Keimbildungsisothermen bei $T_K = 721^\circ\text{C}$ und 739°C

die Form der Isothermen bleibt jedoch nahezu unverändert. Das bedeutet, daß eine Veränderung der Entwicklungstemperatur zu einer Verschiebung der gesamten Isothermen auf der Zeitachse führt.

Der Einfluß der Höhe der Entwicklungstemperatur auf die Kristalldichte, der aus den obigen Ergebnissen hervorgeht, hat seine Ursache in der Zunahme des kritischen Radius mit der Temperatur entsprechend Gleichung 3.6.1 (Kap. 3.1.). Der zur Entwicklungstemperatur gehörende kritische Radius ist daher größer als derjenige, der zur Keimbildungstemperatur gehört.

Da die jeweils entstandenen Embryonen während der Keimbildungsbehandlung weiterwachsen, entsteht eine bestimmte Größenverteilung von Embryonen, die am Ende der Keimbildungsbehandlung im Glas vorliegt. Diejenigen Embryonen, die den zur Keimbildungstemperatur gehörenden kritischen Radius überschritten haben, sind stabil. Wird jedoch die Temperatur zur Durchführung der Entwicklungsbehandlung erhöht, sind nur noch die Embryonen stabil, die während der Keimbildungsbehandlung auch den zur Entwicklungstemperatur gehörenden kritischen Radius überschritten haben. Diejenigen dagegen, deren Größe zwischen den kritischen Radien von Keimbildungs- und Entwicklungstemperatur liegt, werden instabil. Je höher die Entwicklungstemperatur ist, desto weniger stabile Embryonen sind nach der Temperaturerhöhung noch im Glas vorhanden. Bei einer Entwicklungstemperatur schließlich, bei der der kritische Radius größer ist als die größten Embryonen, die während der Keimbildungsbehandlung entstanden sind, sind alle Embryonen instabil, und es können keine Kristalle wachsen. Um Embryonen zu erhalten, die auch bei einer solchen Temperatur stabil sind, ist eine Erhöhung der Keimbildungsdauer notwendig, damit ein weiteres Wachsen der Embryonen und infolgedessen eine Verschiebung der Embryovertelung zu größeren Embryonen hin stattfinden kann.

An Hand obiger Erläuterungen wird deutlich, daß die bei den Keimbildungsuntersuchungen beobachtete Verzögerungszeit derjenigen Zeit entspricht, die der erste Embryo während der Keimbildungsbehandlung zum Überschreiten der zur Entwicklungstemperatur gehörenden kritischen Größe benötigt. Diese Zeit kann in zwei Abschnitte unterteilt werden, von denen der erste durch das Wachstum des Embryos bis zur kritischen Größe, die zur Keimbildungstemperatur gehört, und der zweite durch das Wachstum von der zur Keimbildungstemperatur gehörenden kritischen Größe zu derjenigen Größe, die zur Entwicklungstemperatur gehört, gekennzeichnet ist. Eine Erhöhung der Entwicklungstemperatur führt zu einer Vergrößerung des zweiten Abschnitts und folglich zu einer Verlängerung der gesamten Ver-

zögerung. Die Verlängerung entspricht dabei genau der Zeit, die der Embryo benötigt, um von der kritischen Größe, die zur niedrigeren Entwicklungstemperatur gehört, zu derjenigen Größe, die zur höheren Entwicklungstemperatur gehört, zu wachsen.

Die Untersuchungen dieses Kapitels zeigen, daß auf Grund des deutlichen Einflusses, den die Höhe der Entwicklungstemperatur auf die beobachteten Kristalldichten bzw. Verzögerungszeiten ausübt, die Ergebnisse der Keimbildungsversuche jeweils nur für eine bestimmte Entwicklungstemperatur gelten und daher mit den Ergebnissen aus Versuchen, bei denen andere Entwicklungstemperaturen verwendet wurden, nur bedingt vergleichbar sind.

5.1.1.4. Einfluß der Temperaturvorgeschichte des Glases auf die Keimbildungskinetik

Wie im vorherigen Kapitel erläutert, kann die bei den Keimbildungsuntersuchungen beobachtete Verzögerungszeit, die derjenigen Zeit entspricht, die der erste Embryo zum Überschreiten der zur Entwicklungstemperatur gehörenden kritischen Größe benötigt, in zwei aufeinander folgende Abschnitte unterteilt werden. Die Dauer desjenigen Abschnitts, während dem der Embryo von der zur Keimbildungstemperatur gehörenden kritischen Größe zu der zur Entwicklungstemperatur gehörenden kritischen Größe wächst, hängt - wie festgestellt wurde - von der Höhe der Entwicklungstemperatur ab.

Die Dauer des anderen Abschnitts, der durch das Wachstum des Embryos bis zur kritischen Größe, die zur Keimbildungstemperatur gehört, gekennzeichnet ist, wird hingegen davon bestimmt, wie schnell sich bei der Keimbildungsbehandlung Embryonen im Glas bilden und den zur Keimbildungstemperatur gehörenden kritischen Radius erreichen. Es ist daher zu erwarten, daß dieser Abschnitt umso kürzer ist, je größere Embryonen bereits im abgeschreckten Glas vorliegen bzw. je weiter die im Glas eingefrorene Embryoverteilung bereits zu größeren Embryonen hin verschoben ist.

Die bisher verwendeten Versuchsgläser lagen alle in abgeschrecktem Zustand vor. In ihnen waren daher jeweils gleichartige, zu einer hohen Temperatur gehörende Embryoverteilungen eingefroren. Im folgenden wurde untersucht, in welchem Maß die Kinetik der Keimbildung verändert wurde, wenn infolge unterschiedlicher Temperaturvorbehandlungen verschiedene Embryoverteilungen im Glas vorlagen.

In einer ersten Versuchsreihe wurden Proben von Glas 1 zwei aufeinander folgenden Zweistufenbehandlungen unterworfen. Zuerst wurden an abgeschreckten Gläsern die Keimbildungsisothermen bei $T_K = 720^\circ\text{C}$ und 740°C bestimmt; die Entwicklungsbedingungen betrugen dabei $T_E = 980^\circ\text{C}$ und $t_E = 4$ min. Anschließend wurde an Proben, die jeweils bei den Keimbildungsbedingungen $T_K = 720^\circ\text{C}$, $t_K = 6$ min bzw. $T_K = 740^\circ\text{C}$, $t_K = 2,5$ min behandelt worden waren und nach der Entwicklung jeweils gleiche Kristalldichten aufwiesen, erneut eine Isotherme bei jeweils der gleichen Keimbildungstemperatur sowie den gleichen Entwicklungsbedingungen wie vorher bestimmt. In Abbildung 5.12 sind die beiden Isothermenpaare dargestellt.

Es ist zu erkennen, daß bei den bereits behandelten Gläsern wiederum eine bestimmte Zeit vergeht, während der keine wirksame Keimbildung stattfindet, und deshalb jeweils nur die Kristalle, die sich bei der ersten Behandlung gebildet haben, zu beobachten sind. Erst daran anschließend nimmt die Kristalldichte in ähnlicher Weise wie bei den abgeschreckten Gläsern stark zu.

Das erneute Auftreten einer Verzögerungszeit bei den bereits behandelten Gläsern macht deutlich, daß die während der ersten Keimbildungsbehandlung erfolgte Annäherung der eingefrorenen Embryoverteilung an die zur jeweiligen Keimbildungstemperatur gehörende Verteilung durch die anschließende Entwicklungsbehandlung wieder aufgehoben wird. Der Grund dafür liegt darin, daß sich bei der Entwicklungsbehandlung eine der Entwicklungstemperatur entsprechende Embryoverteilung im Glas einstellt. Wegen der hohen Temperatur kann dies innerhalb der kurzen Entwicklungszeit vollständig geschehen. Bei der fol-

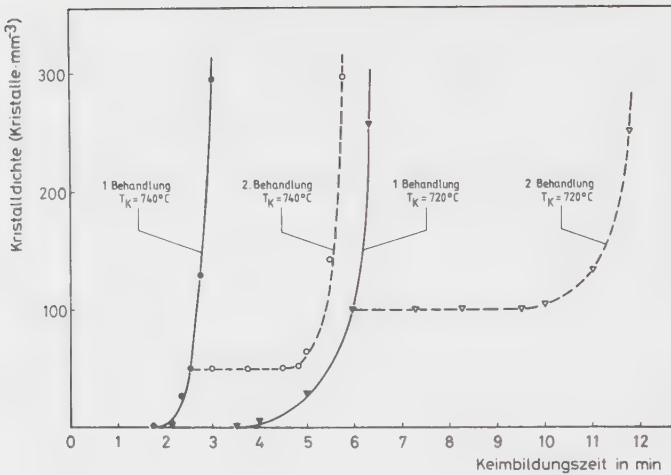


Abbildung 5.12

Keimbildungsisothermen bei $T_K = 720^\circ\text{C}$ und 740°C ;

1. Behandlung = Bestimmung der Isothermen an abgeschreckten Gläsern, 2. Behandlung = Bestimmung der Isothermen an Gläsern, die bereits bei $T_K = 720^\circ\text{C}$, $t_K = 6$ min bzw. $T_K = 740^\circ\text{C}$, $t_K = 2,5$ min gekeimt und bei $T_E = 980^\circ\text{C}$, $t_E = 4$ min entwickelt worden waren

genden Keimbildungsbehandlung findet dann erneut eine Annäherung der Embryovertelung an die zur Keimbildungstemperatur gehörende Verteilung statt. Die Tatsache, daß die Verzögerungszeiten der abgeschreckten und der behandelten Gläser etwa gleich lang sind, weist darauf hin, daß die in diesen beiden Gläsern vorliegenden Embryovertelungen identisch waren. Das bedeutet, daß beim Abschrecken aus der Schmelze die gleichen Embryovertelungen im Glas eingefroren wurden, die auch nach einer Entwicklungsbehandlung des Glases bei $T_E = 980^\circ\text{C}$ im Glas vorlagen.

Um den Einfluß unterschiedlicher, im Glas eingefrorener Embryovertreibungen auf die Keimbildungskinetik zu prüfen, wurden an Proben von Glas 1, die bei Temperaturen zwischen 850°C und 1050°C 5 bis 10 Minuten vorgetempert und anschließend an Luft schnell abgekühlt worden waren, Keimbildungsisothermen bestimmt. Abbildung 5.13 zeigt die Isothermen der behandelten Gläser und zusätzlich auch die Isotherme eines wie bisher abgeschreckten Glases. Der Übersicht halber sind nur die Ergebnisse einer Keimbildungstemperatur ($T_K = 730^{\circ}\text{C}$) wiedergegeben.

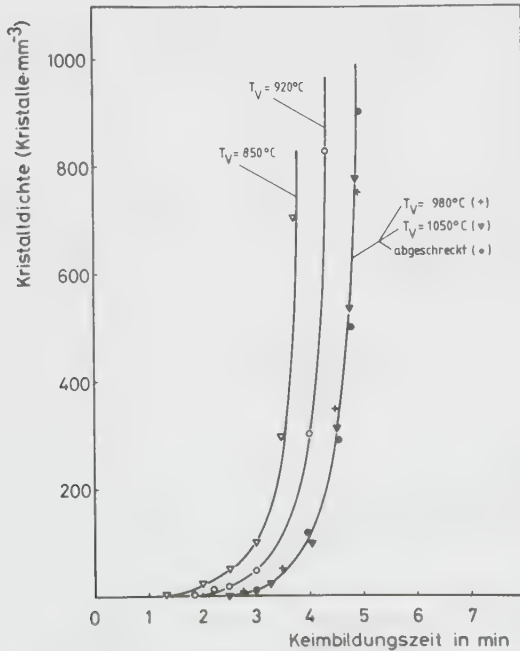


Abbildung 5.13

Einfluß verschiedener Vorbehandlungstemperaturen (T_V) auf die Lage der Keimbildungsisotherme bei $T_K = 730^{\circ}\text{C}$

Wie zu erkennen ist, liegen die Meßpunkte der bei 1050°C und 980°C vorgetemperten Gläser sowie die des abgeschreckten Glases so dicht beieinander, daß die jeweiligen Isothermen zusammenfallen. Die Isothermen der bei 920°C und 850°C vorbehandelten Gläser sind hingegen zu kürzeren Zeiten hin verschoben.

Aus Abbildung 5.14 ist der Einfluß der Vorbehandlungen der Gläser auf die Lage des ZTU-Diagramms zu ersehen, das aus jeweils mehreren Isothermen eines jeden Glases bestimmt wurde.

Die Vortemperaturen bei 920°C und 850°C haben gegenüber denen bei 1050°C und 980°C eine Verschiebung der gesamten $\rho = 1$ -Dichtelinie zu kürzeren Zeiten hin zur Folge. Die Verzögerungszeiten der bei 850°C behandelten Proben sinken in einem kleinen Temperaturintervall sogar unter die experimentelle Bestimmungsgrenze.

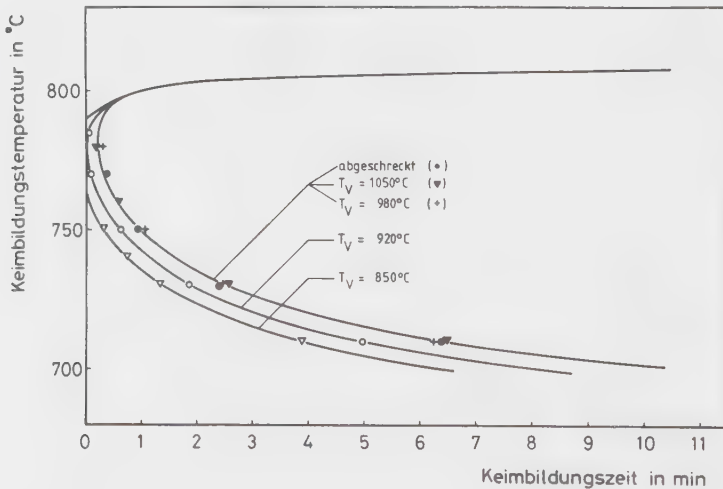


Abbildung 5.14

Einfluß verschiedener Vorbehandlungstemperaturen (T_V) auf die Lage des ZTU-Diagramms ($\rho = 1$ -Dichtelinie)

Obwohl bei jeder Vorbehandlung eine für die jeweilige Vorbehandlungstemperatur charakteristische Embryoverteilung im Glas vorlag, zeigen die Ergebnisse, daß die Keimbildungskinetik, die bisher an abgeschreckten Gläsern beobachtet wurde, nur durch die Vortemperaturen bei 920°C und 850°C verändert wird.

Da die Isothermen des abgeschreckten Glases und der bei 980°C und 1050°C vorbehandelten Gläser identisch sind, waren in diesen drei Gläsern trotz der unterschiedlichen Temperaturvorgeschichten gleichartige Embryoverteilungen eingefroren. Das bedeutet, daß sich die Embryoverteilungen, die bei den jeweiligen Vorbehandlungen in den Gläsern vorlagen, während des Abschreckvorgangs verschieben und an eine Verteilung anpassen konnten, die zu einer niedrigeren Temperatur gehörte. Bei dieser Temperatur erfolgte schließlich das Einfrieren der Embryoverteilung.

Die bei 920°C und 850°C vorgetemperten Gläser besitzen kürzere Verzögerungszeiten. In ihnen lagen daher Embryoverteilungen vor, die zu niedrigeren Temperaturen als der Einfriertemperatur der anderen Gläser gehörten. Das bedeutet, daß die Vorbehandlungstemperaturen unterhalb der Einfriertemperatur lagen, und beim Abkühlen der Gläser infolge der geringen Teilchenbeweglichkeit bei diesen Temperaturen diejenigen Embryoverteilungen eingefroren wurden, die zu den Vorbehandlungstemperaturen gehörten.

Je niedriger die Vorbehandlungstemperaturen waren, desto weiter sind die im Glas eingefrorenen Embryoverteilungen zu größeren Embryonen hin verschoben und desto kürzer sind deshalb die Verzögerungszeiten, die bei den Keimbildungsuntersuchungen beobachtet werden. Daraus geht hervor, daß in Gläsern, die heißnachverarbeitet werden sollen, Embryoverteilungen eingefroren sein müssen, die zu möglichst hohen Temperaturen gehören. Um solche Verteilungen im Glas zu erhalten, sind hohe Abkühlgeschwindigkeiten notwendig, die ein Verschieben der Embryoverteilungen nur in geringem Maße zulassen.

Die Glaskeramik-Ausgangsgläser, die direkt aus der Fertigung stammen, sind jedoch in der Regel gerade langsam gekühlt, um die Entstehung von Spannungen im Glaskörper zu vermeiden. Wie sich eine solche Kühlung auf das Keimbildungsverhalten auswirkt, wurde an Glas 2 untersucht. Glasproben, die gewalzten Platten entnommen worden waren, wurden hierzu den gleichen Keimbildungs- und Entwicklungsbedingungen unterworfen wie vorher das abgeschreckte Glas (s. Kap. 5.1.1.2.). Abbildung 5.15 zeigt verschiedene Keimbildungsisothermen des gekühlten Glases; zum Vergleich sind die entsprechenden Isothermen des abgeschreckten Glases eingetragen.

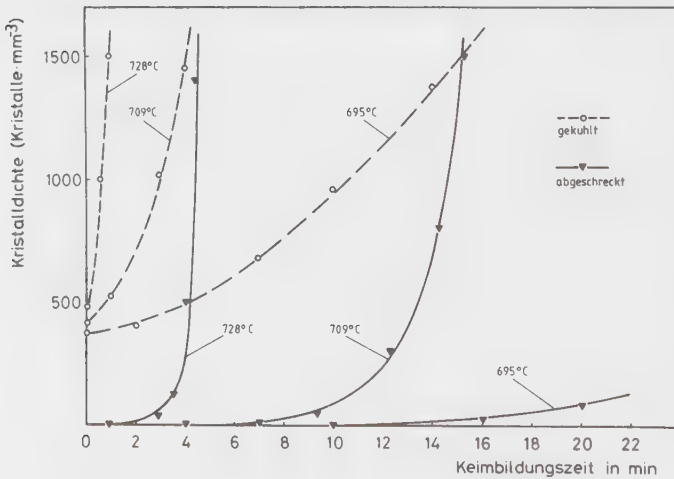


Abbildung 5.15

Keimbildungsisothermen abgeschreckter Gläser und langsam gekühlter Gläser aus der Fertigung (Glas 2)

Die Isothermen des gekühlten Glases sind gegenüber denen des abgeschreckten Glases so stark zu kürzeren Zeiten hin verschoben, daß nicht nur keine Verzögerungszeiten mehr festgestellt werden können, sondern die Isothermen bereits bei einer Kristalldichte zwischen $\rho = 400$ und $\rho = 500$ Kristalle.
 mm^{-3} beginnen. Diese Kristalldichte wurde an Proben beobachtet, die ohne vorherige Keimbildungsbehandlung nur entwickelt worden waren. Das bedeutet, daß die gekühlten Gläser nicht in keimfreiem Zustand vorlagen. Auf Grund der geringen Kühlgeschwindigkeit hatten die Embryoverteilungen also während des Kühlprozesses bereits genügend Zeit, sich so weit zu verschieben, daß Embryonen den zur Entwicklungstemperatur gehörenden kritischen Radius überschreiten konnten und infolgedessen als wirksame Keime im Glas vorhanden waren.

Für eine anschließende Keramisierung des Glases sind diese Keime unerheblich, da ohnehin zunächst eine Keimbildungsbehandlung erfolgt. Eine Heißnachverarbeitung ist jedoch an solchen langsam gekühlten Glaskeramik-Ausgangsgläsern problematisch, da beim Aufheizen des Glases bei Temperaturen im Kristallwachstumsbereich in jedem Fall mit der Entstehung von Kristallen zu rechnen ist.

Die Ergebnisse dieses und des vorherigen Kapitels haben gezeigt, daß die bei den Keimbildungsuntersuchungen beobachtete Verzögerungszeit keine spezifische Eigenschaft des Glases darstellt, sondern eine Größe, die von den experimentellen Bedingungen abhängt. Sie wird sowohl von der Temperaturvorgeschichte des Glases als auch von der Höhe der Entwicklungstemperatur bestimmt. Um allerdings bei einem Glas im Hinblick auf eine Heißnachverarbeitung möglichst lange Verzögerungszeiten zu erhalten, ist in erster Linie eine geeignete Temperaturvorgeschichte des Glases notwendig, denn zu geringe Abkühlgeschwindigkeiten können - wie die Untersuchungen des Glases aus der Fertigung ergaben - die Verzögerungszeiten bereits vollständig zunichte machen.

5.1.2. Kristallwachstum

5.1.2.1. Kristallwachstum einzelner Kristalle

Die Bestimmung des Kristallwachstums einzelner Volumenkristalle in den Glaskeramik-Ausgangsgläsern erfolgte ebenfalls nach der Keimentwicklungsmethode. Die Proben eines jeden Glases wurden hierzu - wie in Kap. 4.2. erwähnt - jeweils solchen Keimbildungsbehandlungen ausgesetzt, daß nur wenige wirksame Keime entstehen konnten. Anschließend fand die Entwicklung bei verschiedenen Zeit/Temperatur-Bedingungen statt.¹⁾

Die Abhängigkeit der Kristallgröße von der Entwicklungszeit von Glas 1 ist in Abbildung 5.16 dargestellt.

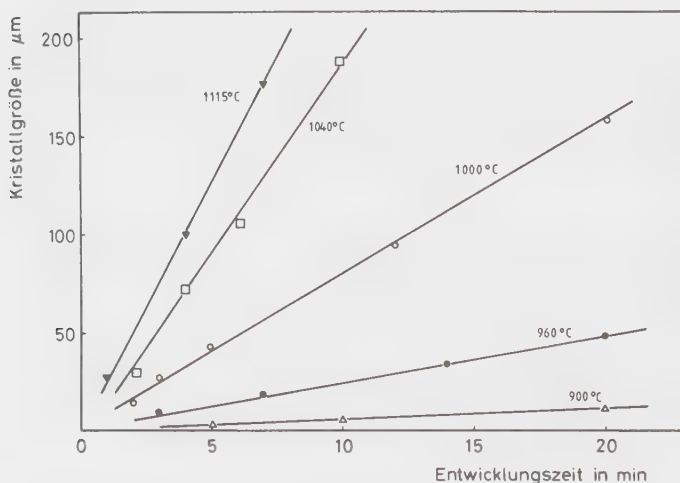


Abbildung 5.16

Abhängigkeit der Kristallgröße von der Entwicklungszeit (Glas 1)

1) Entsprechend der Abhängigkeit der Kristalldichte von der Entwicklungstemperatur (Kap. 5.1.1.3.) mußten je nach Höhe der Entwicklungstemperatur jeweils unterschiedliche Keimbildungsbedingungen gewählt werden, um eine günstige Anzahl von Kristallen zu erhalten. Sie betrugen bei Glas 1: $T_K = 750^\circ\text{C}$, $t_K = 60$ bis 600 sec, bei Glas 2: $T_K = 735^\circ\text{C}$, $t_K = 120$ bis 300 sec und bei Glas 3: $T_K = 735^\circ\text{C}$, $t_K = 60$ bis 240 sec.

Im gesamten Temperaturbereich nimmt die Größe der Kristalle proportional mit der Zeit zu. Die Geschwindigkeit des Kristallwachstums verändert sich daher nicht mit der Zeit, sondern stellt lediglich eine Funktion der Temperatur dar.

Die Kristalle der Gläser 2 und 3 zeigten ebenso ein lineares Wachstum; ihre Ergebnisse sind deshalb nicht im einzelnen aufgeführt. Für alle drei Gläser lassen sich somit stationäre Kristallwachstumskurven aufstellen. Sie sind in Abbildung 5.17 wiedergegeben.

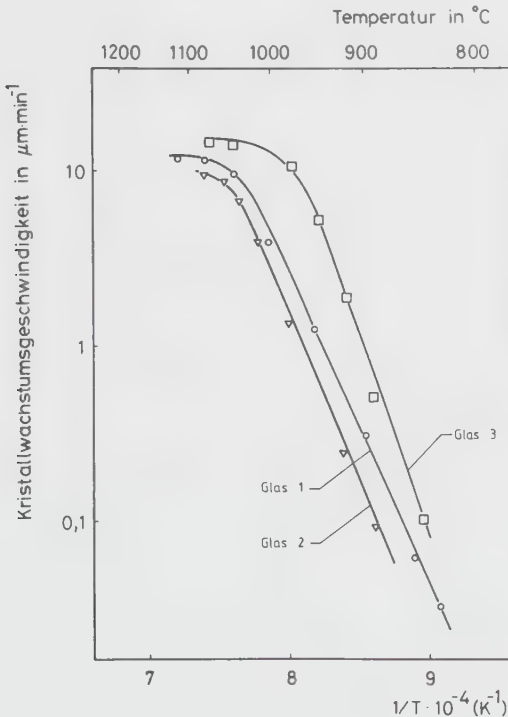


Abbildung 5.17

Temperaturabhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit der drei Ausgangsgläser

(Aktivierungsenergie (Glas 1) $E = 242 \pm 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, (Glas 2) $E = 315 \pm 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, (Glas 3) $E = 436 \pm 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Wie bei der theoretischen Behandlung des Kristallwachstums in Kap. 3.5. erläutert, deutet das Auftreten eines linearen Wachstums darauf hin, daß die Kinetik des Anlagerungsprozesses von Teilchen an den Kristall grenzflächenkontrolliert ist. Auf Grund der Zusammensetzungsunterschiede zwischen Glas- und Kristallphase bei den vorliegenden vielkomponentigen Gläsern war jedoch erwartet worden, daß der Transport von Teilchen in der Glasphase den geschwindigkeitsbestimmenden Faktor spielt und deshalb ein diffusionskontrolliertes Wachstum vorliegt. In der Literatur wurde allerdings schon mehrfach beobachtet, daß trotz Unterschieden in der Zusammensetzung zwischen Glas- und Kristallphase ein lineares Kristallwachstum vorliegt[54]. Dies ist möglich, wenn sich Kristalle nadliger oder lamellenartiger Morphologie bilden, deren Spitzen ständig in frisches Material der umgebenden Glasphase hineinwachsen, und sich infolgedessen das Diffusionsfeld an der Wachstumsfront nicht ändert. Da aus der Morphologie der in den drei Gläsern beobachteten Kristalle zu erkennen war, daß ebenfalls ein dendritisches Kristallwachstum vorlag, und da jeweils die Länge der Dendriten von Spitze zu Spitze als Kristallgröße gemessen wurde (s. Kap. 4.2.), kann es sich also beim Wachstum der Kristalle in den untersuchten Gläsern trotz der konstanten Wachstumsgeschwindigkeiten um ein diffusionskontrolliertes Wachstum handeln.

In allen drei Gläsern entstanden - wie Röntgenbeugungsanalysen ergaben - Hochquarz-Mischkristalle. Diese metastabilen Kristalle zeigten bei Temperaturen oberhalb etwa 1100°C deutliche Deformations- und Auflösungserscheinungen, so daß dort das Kristallwachstum nicht mehr bestimmt werden konnte. Oberhalb 1130°C waren schließlich keine derartigen Kristalle mehr zu beobachten. Gleichzeitig mit der Auflösung der Hochquarz-Mischkristalle entstand eine andere Kristallphase nadliger Morphologie, die jedoch nicht näher identifiziert wurde.

Die Form der Kristallwachstumskurven in Abbildung 5.17 zeigt eine gute Übereinstimmung mit derjenigen der in Kap. 3.5. (Abb. 3.9) mit Daten des $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Glases berechneten Kurve. Bei hohen Unterkühlungen (linearer Teil der Kurven in Abb. 5.17) bestimmt entsprechend Gleichung 3.50 weitgehend die Viskosität die Temperaturabhängigkeit des Kristallwachstums. Erst bei geringeren Unterkühlungen wird der Einfluß der mit zunehmender Temperatur abnehmenden treibenden Kraft der Phasenumwandlung durch das Abknicken der Kurven deutlich. Die höchsten Kristallwachstumsgeschwindigkeiten werden daher erst kurz vor dem Schmelzpunkt der Kristalle beobachtet. In dem schmalen Temperaturintervall, in dem die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten jeweils vom höchsten Wert auf null absinken, konnten wegen der Auflösung der Kristalle keine Wachstumsgeschwindigkeiten bestimmt werden.

An Hand der Kristallwachstumskurven und der ZTU-Diagramme der Keimbildung (Abb. 5.9) wird die unterschiedliche Überschneidung der Keimbildungs- und Kristallwachstumsbereiche der drei Gläser deutlich. Bei Glas 1 sind auf Grund der niedrigen oberen Keimbildungsgrenze beide Bereiche am weitesten voneinander getrennt. Bei Glas 3 liegt hingegen die stärkste Überschneidung vor, da neben einer hohen oberen Keimbildungsgrenze auch die größten Kristallwachstumsgeschwindigkeiten beobachtet wurden. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit an der oberen Keimbildungsgrenze ist bei Glas 3 etwa um den Faktor 10 größer als bei Glas 1.

5.1.2.2. Gesamtkristallisation eines Glaskeramik-Ausgangsglases

Im vorherigen Kapitel war das Kristallwachstum einzelner, ungestört wachsender Kristalle bestimmt worden. Da bei der Umwandlung eines Glaskeramik-Ausgangsglases jedoch wegen der hohen Zahl von Keimen, die während der Keimbildungsbehandlung entstanden ist, gleichzeitig sehr viele Kristalle

wachsen können, tritt bereits nach kurzer Zeit eine gegenseitige Behinderung im Wachstum der Kristalle auf. Der Kristallisationsvorgang ist beendet, sobald auf Grund dieser Behinderung kein weiteres Kristallwachstum möglich ist.

Der zeitliche Verlauf der Gesamtkristallisation wurde an Glas 1 ermittelt, indem die Abhängigkeit des Umwandlungsgrades von der Zeit bestimmt wurde. Um zugleich den Einfluß unterschiedlicher Keimdichten im Glas auf die Umwandlungskinetik zu studieren, wurden die Glasproben zunächst verschieden stark gekeimt. Die Keimbildungsbehandlungen erfolgten hierbei in einem Muffelofen bei $T_K = 730^\circ\text{C}$ mit einer Keimbildungsdauer von jeweils 15 und 150 Minuten. Anschließend wurden die Gläser wie bei der Untersuchung des Kristallwachstums einzelner Kristalle bei verschiedenen Temperaturen, die, um eine weitere Keimbildung zu vermeiden, oberhalb der oberen Keimbildungsgrenze lagen, unterschiedlich lang entwickelt. Als Umwandlungsgrad wurde der röntgenographisch bestimmte Kristallphasenanteil im Glas herangezogen.

Um den Unterschied der Keimdichten, die in den unterschiedlich gekeimten Glasproben vorlagen, abschätzen zu können, wurden Proben aus beiden Serien einheitlich bei $T_E = 900^\circ\text{C}$, $t_E = 15$ min entwickelt und röntgenographisch untersucht. Für die 15 min gekeimten Proben ergaben sich ein Kristallphasenanteil von 76% und eine Kristallitgröße von 110 nm, für die 150 min gekeimte Probe ein Phasenanteil von 74% und eine Kristallitgröße von 68 nm. Nimmt man an, daß für die Entstehung eines jeden Kristallits ein Keim notwendig war, ergibt sich aus den Daten, daß in der stärker gekeimten Probe eine etwa um den Faktor 5 größere Keimdichte als in der nur kürzere Zeit gekeimten Probe vorhanden war.

In Abbildung 5.18 ist die zeitliche Änderung des Umwandlungsgrades der beiden verschieden stark gekeimten Gläser wiedergegeben.¹⁾

1) Bei allen Proben wurden als Umwandlungsprodukt ausschließlich Hochquarz-Mischkristalle festgestellt.

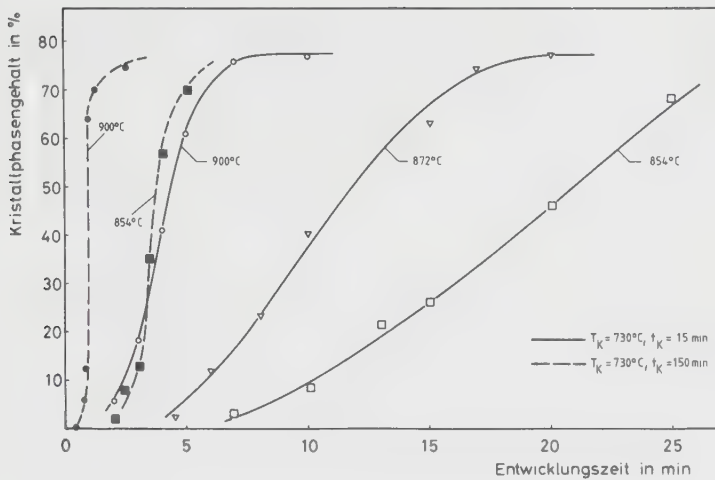


Abbildung 5.18

Zeitliche Änderung des Kristallphasenanteils zweier unterschiedlich stark gekeimter Proben bei verschiedenen Entwicklungstemperaturen

Die Isothermen zeigen S-förmige Verläufe. Solange am Beginn der Umwandlung die gegenseitige Störung der Kristalle noch gering ist, nehmen die Umwandlungsraten (Steigung der Isothermen) zu. Sie verringern sich jedoch wieder, wenn die Kristalle mit fortschreitender Reaktionszeit Größen erreicht haben, die zu Wachstumsbehinderungen führen.

Die Verschiebung der Isothermen der unterschiedlich gekeimten Proben macht deutlich, wie stark die Umwandlungskinetik von der Zahl der im Glas vorhandenen Keime abhängt. Je mehr Keime als Ausgangspunkt für die Kristallisation zur Verfügung stehen, desto schneller wird bei der Entwicklungsbehandlung der maximale Umwandlungsgrad erreicht.

Ein Vergleich der Geschwindigkeiten, mit der die Gesamtkristallisation des Glases erfolgt, mit den an einzelnen Volumen-

kristallen ermittelten Kristallwachstumsgeschwindigkeiten (s. Kap. 5.1.2.1.) zeigt, daß die Einzelkristalle wesentlich schneller wachsen als die Kristallite, die bei der Keramisierung im Glas entstehen. So wurde beispielsweise an der Probe, die bei $T_E = 872^\circ\text{C}$ nach einer 20 minütigen Entwicklungsbehandlung vollständig umgewandelt war (s. Abb. 5.18), eine Kristallitgröße von 120 nm bestimmt. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit von einzelnen Kristallen beträgt hingegen bei $T_E = 872^\circ\text{C}$ nach Abbildung 5.17 etwa $100 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. Legt man dieses Kristallwachstum den bei der Keramisierung entstehenden Kristalliten zugrunde, müßte die Umwandlung des Glases um ein Vielfaches schneller erfolgen.

Die Ursache für die wesentlich geringeren Wachstumsgeschwindigkeiten der bei der Keramisierung entstehenden Kristallite könnte zum einen darin liegen, daß auf Grund der hohen Kristallitdichte schon zu Beginn der Umwandlung eine Beeinträchtigung des Kristallwachstums durch eine Überschneidung der Diffusionsfelder der Kristallite stattfindet. Zum anderen ist zu berücksichtigen, daß das Kristallwachstum der Einzelkristalle an Kristallen von mehreren μm Größe ermittelt wurde, wohingegen es sich bei den während der Keramisierung entstehenden Kristalliten um Mikrokristalle handelt, die anfangs die Größe von Keimen besitzen. Es ist fraglich, ob die Anlagerungsprozesse von Teilchen an solche Mikrokristalle nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die Teilchenanlagerungen an makroskopische Kristalle ablaufen.

Die Umwandlungsisothermen in Abbildung 5.18 lassen sich im allgemeinen - wie in Kap. 4.6. erläutert - durch die Johnson-Mehl-Avrami-Gleichung $\alpha = 1 - \exp(-Kt^n)$ (Gleichung 4.3) beschreiben [16]. Diese Gleichung kann in die Beziehung

$$\log \log \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) = \log \left(\frac{K}{2,3} \right) + n \log t \quad (5.1)$$

überführt werden. Die Auftragung der Meßdaten in den Koordinaten $\log \log (1/1-\alpha)$ und $\log t$ ergibt Geraden, deren Stei-

gungen den Avrami-Parameter n darstellen.

In Abbildung 5.19 ist die Änderung des Umwandlungsgrades mit der Zeit nach Gleichung 5.1 wiedergegeben.

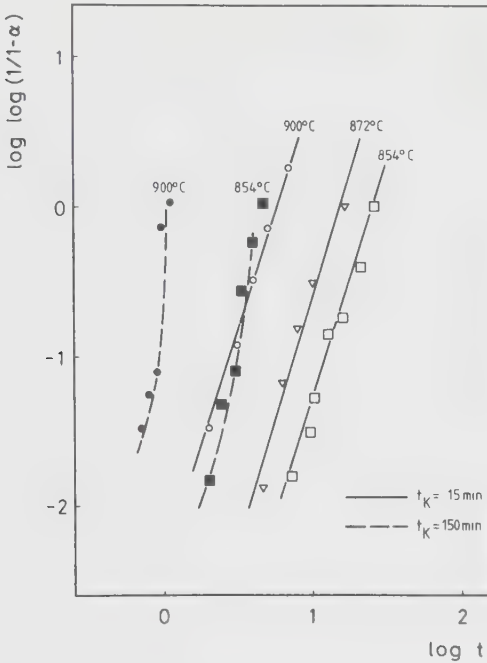


Abbildung 5.19

Zeitliche Änderung des Kristallphasenanteils zweier unterschiedlich stark gekeimter Proben in der Auftragung nach Gleichung 5.1

Es zeigt sich, daß sich die Meßpunkte der schwächer gekeimten Proben gut durch Geraden verbinden lassen. Die Steigungen dieser Geraden bzw. die Avrami-Parameter sind aus folgender Tabelle zu ersehen.

T_E ($^{\circ}\text{C}$)	900	872	854
n	3,1	3,3	3,1

Der Wert von $n \approx 3$ weist - wie in Kap. 4.6. erwähnt - darauf hin, daß während der Umwandlung des Glases keine zusätzliche Keimbildung stattfand, d.h. die Kristallisation nur von den bereits im Glas vorhandenen Keimen ausging, und daß das Wachstum der Kristallite isotrop erfolgte. Dieses Ergebnis bestätigt, daß die Entwicklungstemperaturen - wie bei der Versuchsbeschreibung am Beginn dieses Kapitels gefordert - oberhalb der oberen Keimbildungsgrenze lagen.

Bei den Proben, die eine höhere Keimdichte besaßen, läßt sich nicht sicher entscheiden, ob die Meßpunkte Geraden oder gekrümmte Kurven ergeben. Unter der Annahme von Geraden erhält man Avrami-Parameter von etwa $n \geq 5$. Das würde entsprechend der Theorie der isothermen Umwandlungskinetik [16] bedeuten, daß bei der Umwandlung eine mit der Zeit zunehmende Keimbildungsrate vorliegt. Dieses Ergebnis stünde jedoch in starkem Widerspruch zu den Ergebnissen der schwächer gekeimten Gläser, die bestätigten, daß während der Umwandlung bei den angegebenen Entwicklungstemperaturen keine Keimbildung stattfindet.

Aus diesem Grund ist anzunehmen, daß die Meßpunkte - wie in Abbildung 5.19 dargestellt - gekrümmte Kurven ergeben. Am Beginn der Umwandlung liegen diese Kurven zunächst noch etwa parallel zu den Geraden der schwächer gekeimten Gläser; erst mit fortschreitender Zeit nehmen die Steigungen der Kurven zu. Da die Umwandlung der stark gekeimten Gläser wegen der hohen Keimdichte wesentlich schneller als die der schwächer gekeimten Gläser erfolgt, könnte die Ursache für das andersartige Verhalten der stark gekeimten Gläser in einem mangelnden Abtransport der Kristallisationswärme liegen. Hierauf deutet auch die Zunahme der Steigungen der Kurven mit der Zeit hin. Aus der überschüssigen Umwandlungswärme resultiert eine Tem-

peraturerhöhung des Glases und infolgedessen eine Zunahme der Umwandlungsrate. In diesem Fall stellen die Kurven der stark gekeimten Gläser also gar keine Umwandlungsisothermen dar. Sie lassen sich daher auch nicht durch die Beziehung 5.1 beschreiben.

5.1.3. Einfluß der Keimbildung auf die Transmission einer Glaskeramik

Wie in Kap. 4.5. beschrieben wurde, hängt die Lichtdurchlässigkeit einer Glaskeramik in entscheidendem Maße von der Größe der in ihr enthaltenen Kristallite ab. Die Größe der Kristallite ist wiederum im wesentlichen durch die Zahl der während der Keimbildungsbehandlung entstandenen Keime bestimmt.

Der Einfluß unterschiedlicher Keimbildungsbehandlungen und damit unterschiedlicher Keimdichten im Glas auf die Transmission einer Glaskeramik wurde an Glas 1 untersucht. Die aus der Schmelze gezogenen Stäbe wurden dazu im Gradientenofen bei Temperaturen zwischen 550°C und 900°C unterschiedlich lang gekeimt und anschließend einheitlich bei $T_E = 900^{\circ}\text{C}$ 15 min entwickelt (s. Kap. 4.3.). Die Transmissionsmessungen erfolgten bei jedem Probenstab an jeweils mehreren Stellen des transparent umgewandelten Bereichs (s. Kap. 4.5.).

In Abbildung 5.20 ist der Transmissionsgrad der Wellenlänge $\lambda = 450 \text{ nm}$ in Abhängigkeit von der Keimbildungstemperatur bei verschiedenen Keimbildungszeiten dargestellt.

Transmission konnte erst an Proben festgestellt werden, die mindestens 45 min gekeimt worden waren. Die kürzer behandelten Proben waren vollständig opak. Mit zunehmender Keimbildungszeit steigen die Transmissionsgrade an, erreichen aber schließlich einen maximalen Wert, der auch bei längeren Keimbildungsbehandlungen nicht überschritten wird. Gleichzeitig verbreitert sich der transparente Bereich, indem sich die untere Begrenzung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt; die obere Grenze bleibt nahezu unverändert erhalten.

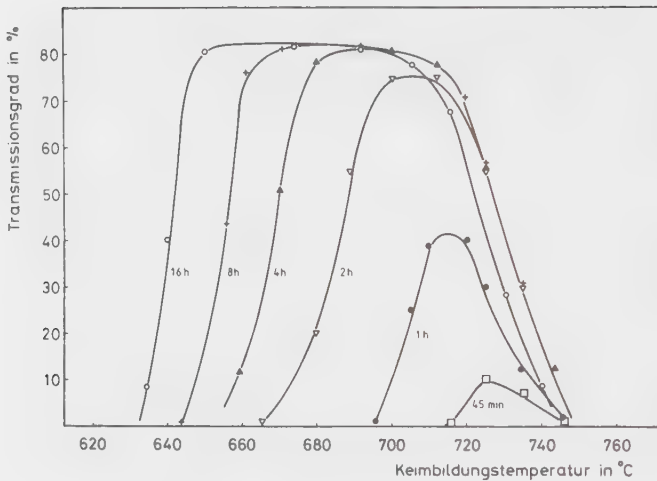


Abbildung 5.20

Abhängigkeit des Transmissionsgrades ($\lambda = 450 \text{ nm}$) von der Keimbildungstemperatur bei verschiedenen Keimbildungszeiten

Die Abhängigkeit des Transmissionsgrades von der Keimbildungstemperatur und -zeit zeigt große Ähnlichkeit mit der Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Kristalldichte im Glas, die in Abbildung 5.2 (Kap. 5.1.1.1.) wiedergegeben war. Hieraus wird an der untersuchten Glaskeramik der unmittelbare Zusammenhang zwischen der Kristallitdichte und der Transparenz, der in Kap. 4.5. erläutert worden war, deutlich. Um Lichtdurchlässigkeit zu erhalten, ist eine bestimmte Kristallitgröße und damit eine bestimmte Mindestkeimdichte im Ausgangsglas erforderlich. Diejenige Keimbildungszeit, die zur Entstehung dieser Keimdichte notwendig ist, wird zum einen durch die Dauer der nicht-stationären Effekte der Keimbildung, zum anderen durch die Höhe der quasi-stationären Keimbildungsrate bei der jeweiligen Keimbildungstemperatur bestimmt. Bei den hohen Temperaturen nahe der oberen Grenze des transparenten Bereichs sind die Keimbildungsverzögerungen

gering. Bei diesen Temperaturen kann daher bereits nach kurzer Behandlungsdauer Transmission beobachtet werden (s. Abb. 5.20). Mit zunehmender Keimbildungszeit werden hier jedoch keine hohen Transmissionsgrade erreicht. Das bedeutet, daß die bei diesen Temperaturen vorliegenden quasi-stationären Raten zu gering sind, um Keimdichten und folglich Kristallitgrößen zu erhalten, die zu höherer Transmission führen. Bei noch höheren Temperaturen - im Temperaturbereich zwischen etwa 750°C und der oberen Keimbildungsgrenze von Glas 1, die bei etwa 810°C liegt (s. Abb. 5.5) - sind die Keimbildungsraten sogar so niedrig, daß Keimdichten und infolgedessen Kristallitgrößen erhalten werden, die keine Transparenz zulassen.

Auffallend ist im Temperaturbereich zwischen etwa 700°C und der oberen Begrenzung des transparenten Bereichs die Abhängigkeit des Transmissionsgrades von der Keimbildungszeit. Zunächst steigt der Transmissionsgrad an, bleibt dann über einen bestimmten Zeitraum hinweg konstant und fällt schließlich - wie an der 16 Stunden gekeimten Probe zu erkennen ist - wieder ab. Der Grund hierfür kann darin liegen, daß die Keimbildung mit zunehmender Behandlungsdauer in immer stärkerem Maß vom gleichzeitig stattfindenden Kristallwachstum überlagert wird. Das hat zur Folge, daß bei genügend langen Keimbildungszeiten die zuerst entstandenen Keime einen deutlichen Größenvorsprung gegenüber den später entstandenen haben. Bei der Entwicklungsbehandlung können diese bereits gewachsenen Keime zu größeren Kristalliten führen, durch die die Lichtstreuung verstärkt wird.¹⁾

Bei niedrigen Temperaturen ($T < 700^{\circ}\text{C}$) sind keine Überlagerungseffekte zu beobachten, da das Kristallwachstum zu gering ist. Bei diesen Temperaturen erreicht die Transmission, sofern entsprechend den nicht-stationären Keimbildungseffekten ge-

¹⁾ Bei röntgenographischen Untersuchungen an Stäben, die 16 h nur gekeimt worden waren (ohne Entwicklung), wurde bereits oberhalb etwa 710°C Hochquarz-Mischkristallphase nachgewiesen, deren Anteil mit steigender Temperatur zunahm. Das bestätigt, daß im Temperaturbereich nahe der oberen Grenze des transparenten Bereichs während der 16-stündigen Keimbildungsbehandlung bereits ein merkliches Kristallwachstum stattgefunden hat.

nügend lange gekeimt wurde, unabhängig von der jeweiligen Keimbildungstemperatur einen einheitlichen maximalen Wert, der nicht überschritten wird.

Das Auftreten eines solchen Grenzwertes könnte einerseits dadurch verursacht sein, daß die Zahl der Keime im Ausgangsglas einen Sättigungswert erreicht hat, d.h. daß alle Teilchen im Glas, die zur Bildung und zum Wachstum von Embryonen beitragen, aufgebraucht sind. Andererseits ist es jedoch auch möglich, daß bei der vorliegenden Glaskeramik allein auf Grund von Absorption des Lichts oder auf Grund von Brechungsindexunterschieden zwischen Glas- und Kristallphase (s. Kap. 4.5.) keine höhere Transmission erhalten werden kann.

In Abbildung 5.21 ist die Abhängigkeit der Transmission von der Keimbildungstemperatur und -zeit in einem ZTU-Diagramm wiedergegeben. Diejenigen Temperatur- und Zeitbedingungen, die

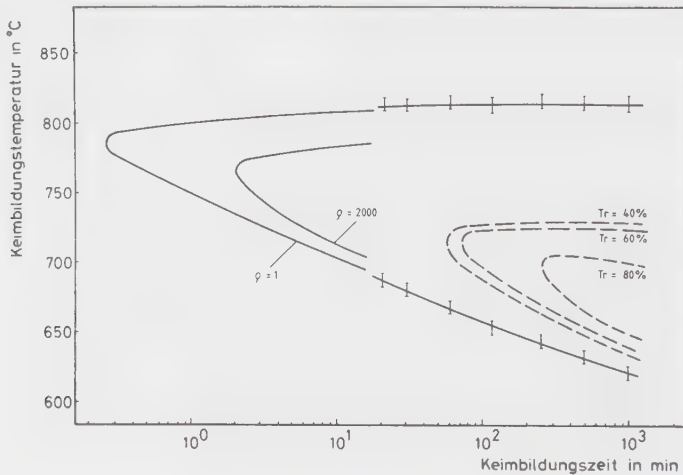


Abbildung 5.21

ZTU-Diagramm der Keimbildung von Glas 1 mit Keimbildungsgrenzen (ρ = Kristalldichte) und verschiedenen Transmissionsgraden (Tr)

zu gleichen Transmissionsgraden führten, sind wiederum durch Linien verbunden.

Um die Lage des transparenten Bereichs zum gesamten Keimbildungsgebiet zu verdeutlichen, sind auch die Keimbildungsgrenzen eingetragen. Bei den kurzen Keimbildungszeiten bis etwa 10 Minuten handelt es sich um die Ergebnisse aus Abbildung 5.5 mit den Kristalldichtelinien $\rho = 1$ und $\rho = 2000$. Die Keimbildungsgrenzen bei längeren Keimbildungszeiten wurden an den Gradientenstäben bestimmt, an denen die Transmissionsuntersuchungen durchgeführt worden waren. Als Keimbildungsgrenze galt dabei jeweils der Übergang des glasigen in den opaken, kristallinen Bereich.

Für das Glas 1 liegt damit ein ZTU-Diagramm der Keimbildung über einen großen Zeit- und Temperaturbereich vor. Diesem Diagramm können die für eine weitere Behandlung des Glases entscheidenden Keimbildungsbedingungen entnommen werden.

Für eine Heißnachverarbeitung sind das diejenigen Bedingungen, die jeweils zur Entstehung des ersten Keims führen - besonders im Temperaturbereich, in dem die geringsten Verzögerungszeiten auftreten, für die Keramisierung des Glases hingegen die Bedingungen, die für eine bestmögliche Transparenz der Glaskeramik sorgen.

5.1.4. Untersuchung der Keimbildung mit der DTA

Mit der in Kap. 4.6. beschriebenen DTA-Methode sollte die Keimbildung der Glaskeramik-Ausgangsgläser bestimmt werden. Als Maß für die während einer Temperaturvorbehandlung im Glas entstandene Keimzahl wurde dabei die Verschiebung der Kristallisationspeaks vorgetemperter Proben gegenüber dem Peak unbehandelter Proben herangezogen.

Die Untersuchungen erfolgten an den Gläsern 1 und 2. In Abbildung 5.22 sind die Peakverschiebungen beider Gläser in Abhängigkeit von der Vortemperatur dargestellt.

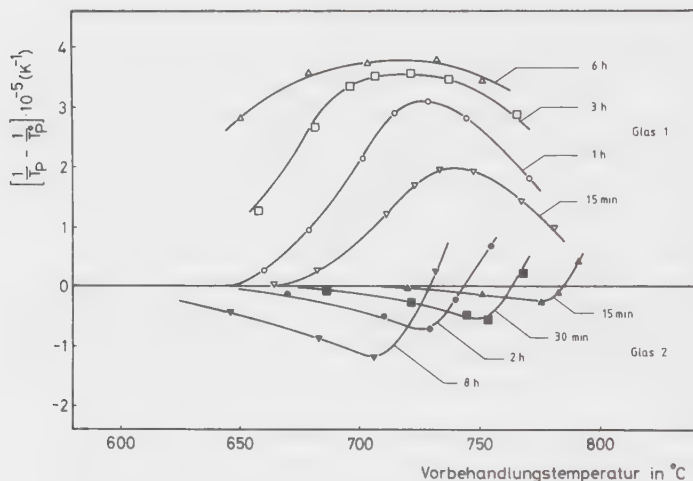


Abbildung 5.22

Verschiebungen der DTA-Peaks in Abhängigkeit von der Vorbehandlung ¹⁾

Die Kurven beider Gläser zeigen völlig unterschiedliche Verläufe. Bei Glas 1 führen alle Vortemperaturen zu positiven Ordinatenwerten. Das bedeutet, daß bei der DTA-Fahrt die Kristallisation der vorbehandelten Gläser früher, d.h. bei niedrigeren Temperaturen als die des unbehandelten Glases erfolgt. Mit fortschreitender Behandlungsdauer nimmt die Verschiebung der Peaks zu; gleichzeitig dehnt sich das Temperaturintervall, in dem Peakverschiebungen beobachtet wurden, in Richtung zu niedrigeren Temperaturen aus.

Bei Glas 2 ergeben dagegen bestimmte Vortemperaturen Verschiebungen der Kristallisationspeaks zu höheren Temperaturen, was durch die negativen Werte auf der Ordinatenachse zum Ausdruck kommt. Bei jeweils konstanter Vorbehandlungstemperatur verstärkt sich zunächst der Effekt mit zunehmender

¹⁾ Das Peakmaximum der unbehandelten Probe von Glas 1 lag bei $T_P^0 = 886^\circ\text{C}$, das der unbehandelten Probe von Glas 2 bei $T_P^0 = 846^\circ\text{C}$

Behandlungsdauer, erreicht ein Maximum und verringert sich wieder. Schließlich werden sogar positive Ordinatenwerte, d.h. eine Verschiebung der Kristallisation zu niedrigeren Temperaturen erhalten. Die Kurven konnten bei hohen Vorbehandlungstemperaturen nicht weiter verfolgt werden, da hier die Kristallisation schon während der Vorwärmung stattfand, und deshalb bei der DTA-Fahrt keine Peaks mehr zu beobachten waren.

Die Ergebnisse von Glas 1 bestätigen die theoretischen Überlegungen in Kap. 4.6.. Je mehr Keime während einer Vorbehandlung entstanden sind und als Ausgangspunkt für die Kristallisation zur Verfügung stehen, desto eher kann bei der anschließenden DTA-Untersuchung der Kristallisationspeak auftreten. Die Zeit- und Temperaturbedingungen der Vorbehandlungen, die zu einer Verschiebung des Kristallisationspeaks führen, zeigen eine weitgehende Übereinstimmung mit denjenigen Bedingungen, die entsprechend dem ZTU-Diagramm von Glas 1 (Abb. 5.21) Keimbildung im Glas bewirken. Die Kurven der DTA-Untersuchungen reichen allerdings jeweils zu niedrigeren Temperaturen als der entsprechenden unteren Keimbildungsgrenze im ZTU-Diagramm. Das bedeutet, daß auch bei Gläsern, die wenig unterhalb der unteren Keimbildungsgrenze vorgetempert wurden, Peakverschiebungen auftraten. Die Ursache liegt vermutlich darin, daß durch die Vorbehandlung die Verschiebung der Embryoverteilungen schon so weit erfolgt ist, daß bei der anschließenden DTA-Fahrt beim Durchfahren des Keimbildungsgebiets wesentlich mehr Keime entstehen konnten als beim unbehandelten, abgeschreckten Glas.

Ein Vergleich der Ergebnisse der DTA-Untersuchungen mit denen der Transmissionsuntersuchungen (Abb. 5.20) zeigt, daß die Peakverschiebungen und die Transmissionswerte in ähnlicher Weise von den Bedingungen der Vorbehandlung und damit von der Zahl der im Glas entstandenen Keime abhängen. Da der Zuwachs der Peakverschiebung mit zunehmender Behandlungsdauer geringer wird, ist zu erkennen, daß die Verschiebungen der DTA-Peaks ebenso wie die Transmissionsgrade einem Grenzwert

zustreben. Das deutet darauf hin, daß die Zahl der Keime im Glas einen Sättigungswert erreicht. Hierdurch wird die in Kap. 5.1.3. geäußerte Vermutung bestärkt, daß das Auftreten des Grenzwertes bei der Transmission durch das Erreichen einer höchsten Keimzahl im Glas verursacht wird.

Aus den Ergebnissen von Glas 2 geht hervor, daß bei diesem Glas bestimmte Vortemperaturen zu einer Verzögerung der Kristallisation gegenüber der eines unbehandelten Glases führen. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zu den bisherigen Vorstellungen, daß eine erhöhte Keimzahl im Glas in jedem Fall ein früheres Auftreten des Kristallisationspeaks zur Folge hat. Während der Vorbehandlung müssen daher in Glas 2 Vorgänge ablaufen, die eine Behinderung der Keimbildung oder des bei der anschließenden DTA-Fahrt stattfindenden Kristallwachstums bewirken. Aus dem Keimbildungsverhalten, das bisher an Glas 2 beobachtet wurde (Abb. 5.6 und 5.7), ist jedoch keinerlei Behinderung der Keimbildung zu erkennen. Ganz im Gegenteil wurde im gesamten Temperaturbereich eine wesentlich stärkere und spontaner erfolgende Keimbildung als bei Glas 1 festgestellt. Das deutet an, daß die Verschiebungen der Kristallisationspeaks zu höheren Temperaturen eher durch eine Verzögerung des Kristallwachstums zustande kommen.

Über die Art und die Ursache einer solchen möglichen Verzögerung existieren allerdings noch keine klaren Vorstellungen, da die genauen Vorgänge, die bei der Kristallisation der vorliegenden Glaskeramik-Ausgangsgläser ablaufen, wenig bekannt sind. Ganz allgemein kann wohl davon ausgegangen werden, daß bei der Phasenumwandlung in Vielkomponentensystemen wie den untersuchten Gläsern verschiedene Prozesse, die zu metastabilen Zwischenphasen führen, in Konkurrenz zueinander stehen. Der kinetisch begünstigste Prozeß, d.h. derjenige, der die kürzeste Verzögerungszeit besitzt, wird jeweils zuerst ablaufen. Es ist durchaus denkbar, daß je nach dem momentanen energetischen Zustand des Systems einmal der eine, einmal ein anderer Prozeß der kinetisch begünstigtere ist. Die Ergebnisse von Glas 2 deuten dementsprechend an, daß

durch eine Keimbildungsbehandlung zunächst ein Zustand im Glas entsteht, der bei einer DTA-Fahrt einen verzögerten Ablauf des Kristallwachstums bewirkt. Erst nach jeweils längerer Vorbehandlungsdauer können sich Zustände einstellen, die eine zunehmende Begünstigung des Kristallwachstums zur Folge haben.

Um genauere Vorstellungen über die Ursache der verzögerten Kristallisation bei der DTA zu gewinnen, sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Die Ergebnisse dieses Kapitels haben gezeigt, daß die Bestimmung der Keimbildung mit Hilfe der DTA nach der in Kap. 4.6. beschriebenen Methode nicht bei jedem Glaskeramik-Ausgangsglas möglich ist. Bei Glas 1 konnten in einfacher Weise Anhaltspunkte über den Temperaturbereich, in dem Keimbildung stattfindet, erhalten werden. Aus den Daten von Glas 2 lassen sich hingegen keine Rückschlüsse auf die Keimbildung ziehen. Ein grundsätzlicher Nachteil der DTA-Methode besteht darüber hinaus darin, daß keine quantitativen Aussagen über die Intensität der Keimbildung gewonnen werden können.

5.2 Variation der Keimbildnerkonzentration

5.2.1. Keimbildung und Kristallwachstum in Gläsern mit unterschiedlichen Keimbildnergehalten

5.2.1.1. TiO_2 -variierte Gläser

Um den Einfluß unterschiedlicher Keimbildnerkonzentrationen auf die Keimbildung feststellen zu können, waren an Glas 2 die TiO_2 - und ZrO_2 -Gehalte verändert worden (s. Tabelle 4.3 in Kap. 4.1.). An diesen keimbildnervariierten Gläsern wurden in gleicher Weise wie bei den Gläsern 1 bis 3 Keimbildungsisothermen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; die Entwicklungsbedingungen betrugen einheitlich $T_E = 970^\circ\text{C}$, $t_E = 6 \text{ min}$ (s. Kap. 4.2.).

Abbildung 5.23 zeigt die Isothermen der TiO_2 -variierten Gläser bei der Keimbildungstemperatur $T_K = 740^\circ\text{C}$.

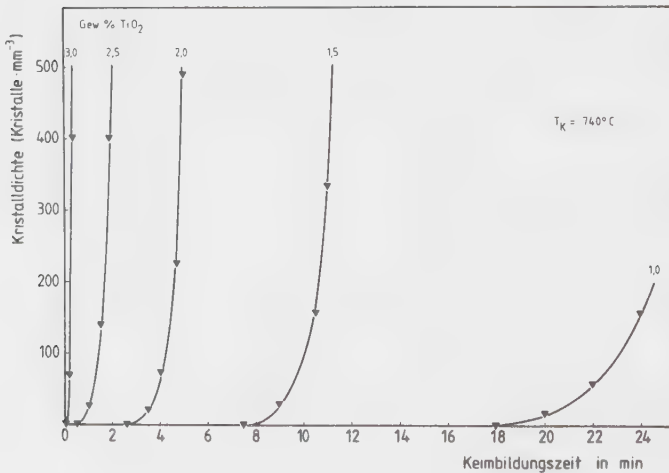


Abbildung 5.23

Keimbildungsisothermen der TiO_2 -variierten Gläser

Mit der Abnahme der TiO_2 -Konzentration im Glas verlängern sich die Verzögerungszeiten und verringert sich der jeweilige Anstieg der Isothermen. Das bedeutet, daß abnehmen-der TiO_2 -Gehalt zu einer Verlangsamung des Keimbildungsprozesses führt.

Die Temperaturabhängigkeit der Verzögerungszeiten ist in Abbildung 5.24 dargestellt.

Es ergeben sich Geraden, deren Steigungen mit Reduzierung des TiO_2 -Gehalts abnehmen. Beim Glas mit 3,0 Gew% TiO_2 wurde eine Aktivierungsenergie von $635 \pm 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, beim Glas mit

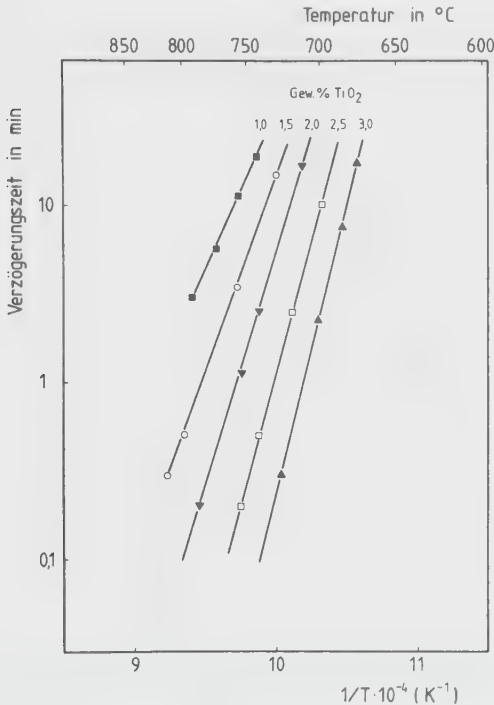


Abbildung 5.24

Abhängigkeit der Verzögerungszeiten der TiO_2 -variieren Gläser von der Keimbildungstemperatur

1,0 Gew% hingegen nur von $340 \pm 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten. Die Geraden der Gläser mit 1,5 und 1,0 Gew% TiO_2 besitzen auf der Seite hoher Temperaturen einen definierten Endpunkt. Dieser Punkt gibt die jeweils kürzeste Verzögerungszeit dieser Gläser an. Bei den Gläsern mit höheren TiO_2 -Gehalten werden die Verzögerungszeiten hingegen mit zunehmender Temperatur so kurz, daß sie schließlich unter die experimentelle Bestimmungsgrenze fallen.

Abbildung 5.25 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der TiO_2 -variieren Gläser im gleichen Temperaturintervall, in dem auch die Verzögerungszeiten bestimmt worden waren.

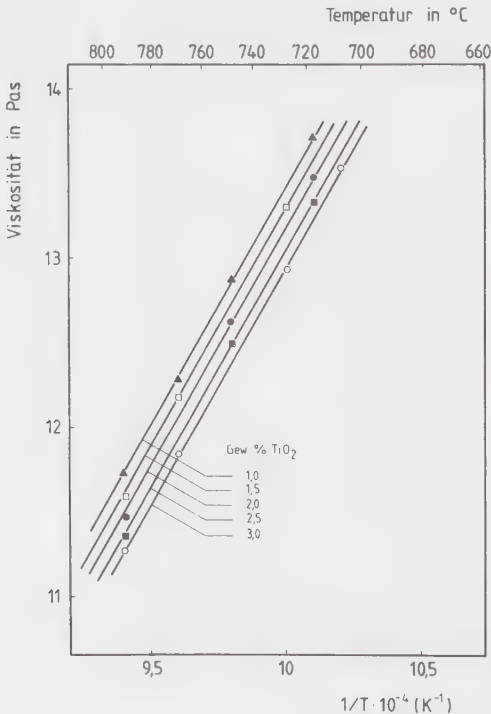


Abbildung 5.25

Abhängigkeit der Viskosität der TiO_2 -variieren Gläser von der Temperatur

Die Geraden besitzen gleiche Steigungen, aus denen eine Aktivierungsenergie von $530 \pm 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt wurde. Wie aus den T_g - und V_A -Werten in Tabelle 4.4 (Kap. 4.1.) bereits zu erkennen war, werden die Gläser mit abnehmendem TiO_2 -Gehalt zäher. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit Literaturangaben, nach denen TiO_2 neben seiner Eigenschaft als Keimbildner auch als leichtes Flußmittel im Glas wirkt [32,55].

Aus den Isothermen, die an jedem Glas bestimmt worden waren, konnten ZTU-Diagramme aufgestellt werden. Sie sind in Abbildung 5.26 wiedergegeben. Der Übersicht halber sind nur die $f = 1$ -Dichtelinien eingetragen.

Mit abnehmender TiO_2 -Konzentration erfolgt eine deutliche Verkleinerung der Keimbildungsgebiete, da sich einerseits die Verzögerungszeiten verlängern und andererseits die obere Keimbildungsgrenze zu niedrigeren Temperaturen verschiebt.

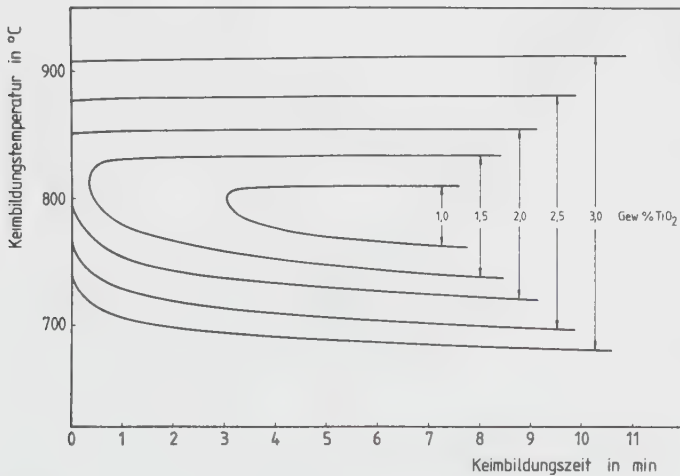


Abbildung 5.26

ZTU-Diagramme ($f = 1$ -Dichtelinien) der TiO_2 -variierten Gläser

Am Glas mit 0,5 Gew% TiO_2 konnte innerhalb der vorgegebenen Keimbildungszeit von maximal 20 Minuten im gesamten Temperaturbereich keine Keimbildung festgestellt werden. Selbst eine dreistündige Keimbildungsbehandlung, die an Glasstäben im Gradientenofen durchgeführt wurde, hatte keine wirksame Keimbildung zur Folge.

Bei den Untersuchungen des Kristallwachstums einzelner Volumenkristalle wurde bei allen TiO_2 -variieren Gläsern ebenso wie vorher bei den Gläsern 1 bis 3 lineares Kristallwachstum beobachtet. In Abbildung 5.27 sind die stationären Kristallwachstumskurven dargestellt.

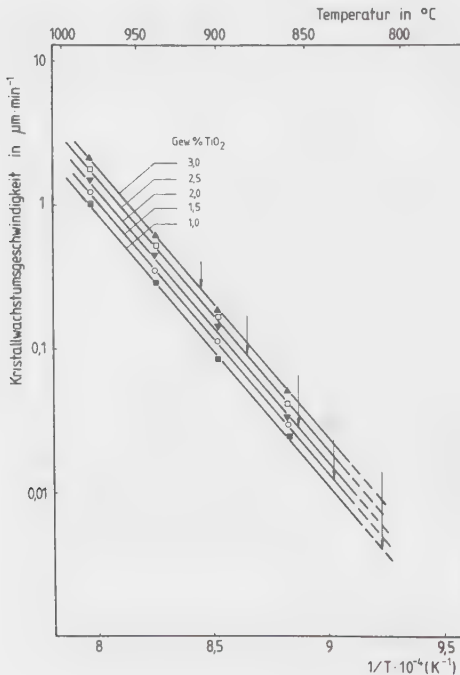


Abbildung 5.27

Temperaturabhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit einzelner Volumenkristalle in den TiO_2 -variieren Gläsern (Pfeile $\hat{=}$ obere Keimbildungsgrenze des jeweiligen Glases)

Abnehmender TiO_2 -Gehalt führt jeweils zu einer geringfügigen Reduzierung der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten. Da die Viskosität der Gläser nach Abbildung 5.25 mit der Verringerung der TiO_2 -Konzentration leicht zunimmt, ist die Abnahme der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten wohl allein durch die Erhöhung der Viskosität verursacht.

Mit den Pfeilen sind in Abbildung 5.27 die jeweiligen oberen Keimbildungsgrenzen der Gläser gekennzeichnet. Hierdurch wird anschaulich, wie sich mit abnehmendem TiO_2 -Gehalt die Überschneidung von Keimbildungs- und Kristallwachstumsbereich infolge der Erniedrigung sowohl der oberen Keimbildungsgrenze als auch der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten verringert.

5.2.1.2. ZrO_2 -variierte Gläser

Ausgehend von einem ZrO_2 -Anteil im Glas von 1,5 Gew% fand die Reduzierung der ZrO_2 -Konzentration in 0,25 Gew%-Schritten statt; der TiO_2 -Gehalt betrug konstant 2,5 Gew%.

In Abbildung 5.28 sind die Isothermen der ZrO_2 -variierten Gläser wiederum bei der Keimbildungstemperatur $T_K = 740^\circ\text{C}$ dargestellt. Wie die Abnahme des TiO_2 -Anteils führt auch eine Verringerung des ZrO_2 -Gehalts zu einer deutlichen Verlangsamung des Keimbildungsprozesses.

Aus Abbildung 5.29 geht der Einfluß der unterschiedlichen ZrO_2 -Konzentration auf die ZTU-Diagramme bzw. die $f = 1$ -Dichtelinien hervor. Auch hier bewirkt die Reduzierung des ZrO_2 -Gehalts ebenso wie diejenige des TiO_2 -Gehalts ein Zusammenrücken der Keimbildungsgrenzen und infolgedessen eine Verkleinerung der Keimbildungsgebiete.

An den Gläsern, die weniger als 0,75 oder mehr als 1,5 Gew% ZrO_2 besaßen, konnten keine Keimbildungsgrenzen festgestellt werden. Das Glas mit 0,5 Gew% ZrO_2 zeigte - wie wiederum Versuche mit Stäben im Gradientenofen ergaben - erst nach einer Keimbildungszeit von etwa zwei Stunden wirksame Keimbildung. Das Glas mit 2,0 Gew% ZrO_2 war hingegen trotz des

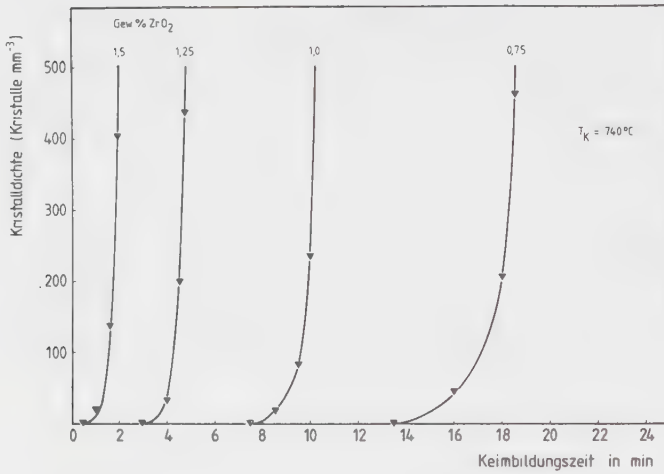


Abbildung 5.28

Keimbildungsisothermen der ZrO_2 -variierten Gläser

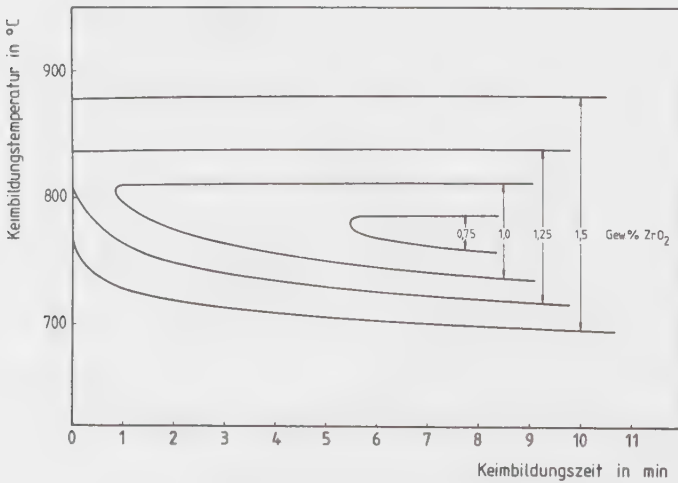


Abbildung 5.29

ZTU-Diagramme ($J = 1$ -Dichtelinien) der ZrO_2 -variierten Gläser

Abschreckens bereits so stark gekeimt, daß auch ohne zusätzliche Keimbildungsbehandlung Kristalldichten entwickelt wurden, die weit oberhalb der Auswertungsgrenze lagen.

Ein Vergleich der Ergebnisse der TiO_2 - und ZrO_2 -variieren Gläser zeigt, daß die Keimbildung zwar in gleicher Weise, jedoch in wesentlich stärkerem Maße von Veränderungen des ZrO_2 -Gehalts als des TiO_2 -Gehalts beeinflusst wird. Die unterschiedlich starke Wirkung der TiO_2 - und ZrO_2 -Variationen auf die Keimbildung ist in Abbildung 5.30 an Hand der Abhängigkeit der oberen Keimbildungsgrenze vom molaren Anteil des jeweiligen Keimbildners im Glas verdeutlicht. Eine Konzentrationsänderung des ZrO_2 hat eine etwa um den Faktor 3 stärkere Verschiebung der oberen Keimbildungsgrenze zur Folge als die gleiche Änderung des TiO_2 -Gehalts.

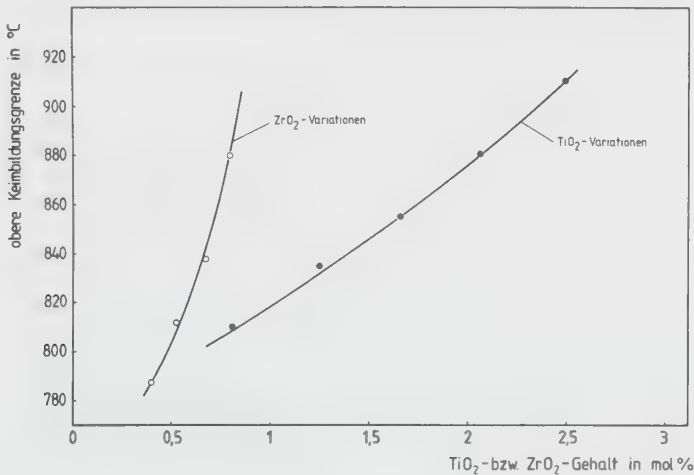


Abbildung 5.30

Abhängigkeit der oberen Keimbildungsgrenze der TiO_2 - und ZrO_2 -variieren Gläser vom molaren Anteil des jeweiligen Keimbildners¹⁾

¹⁾ Bei den TiO_2 -variieren Gläsern beträgt der ZrO_2 -Gehalt konstant 0,80 mol%, bei den ZrO_2 -variieren Gläsern der TiO_2 -Gehalt 2,07 mol% (s. Tab. 4.3).

Im Gegensatz zu den TiO_2 -Variationen üben die ZrO_2 -Veränderungen keinen Einfluß auf die Viskosität des Glases aus. Die Viskositätskurven aller ZrO_2 -variieren Gläser fallen zusammen und entsprechen daher der Kurve des Glases mit 2,5 Gew% TiO_2 in Abbildung 5.25. Das bedeutet, daß ZrO_2 im untersuchten Konzentrationsintervall keine Auflockerung des Glasnetzwerks wie TiO_2 bewirkt.

Entsprechend den Viskositätsergebnissen wurden an den ZrO_2 -variieren Gläsern auch keine unterschiedlichen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten beobachtet. Die Kristallwachstumskurven dieser Gläser sind ebenfalls deckungsgleich und identisch mit der des Glases mit 2,5 Gew% TiO_2 in Abbildung 5.27.

5.2.1.3. $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -varierte Gläser

Unter Konstanthaltung der Summe der Gewichtsanteile wurden TiO_2 und ZrO_2 gegeneinander ausgetauscht. Abbildung 5.31 zeigt die Isothermen der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -variieren Gläser bei der Keimbildungstemperatur $T_K = 700^\circ\text{C}$.

An Hand der Lage und der Form der Isothermen ist zu erkennen, daß ausgehend vom ZrO_2 -freien Glas ein zunächst geringer Austausch von TiO_2 gegen ZrO_2 die Keimbildung verlangsamt. Erst ein weiterer Ersatz von TiO_2 durch ZrO_2 führt zu einer Beschleunigung des Keimbildungsprozesses.

In Abbildung 5.32 sind die ZTU-Diagramme dargestellt. Ihre Lage und Größe zeigen keine so leicht erkennbare Abhängigkeit von der Konzentration der Keimbildneroxide wie bei den TiO_2 - und ZrO_2 -variieren Gläsern. Ausgehend vom ZrO_2 -freien Glas hat der Austausch von 0,5 Gew% TiO_2 gegen ZrO_2 ein Zusammenrücken der oberen und unteren Keimbildungsgrenze zur Folge. Durch einen weiteren Austausch von 0,5 Gew% werden beide Keimbildungsgrenzen deutlich zu höheren Temperaturen verschoben; die Breite des Keimbildungsgebiets bleibt jedoch erhalten. Weiter zunehmender Ersatz von TiO_2 durch ZrO_2 führt schließlich zu einer kontinuierlichen Aufweitung des Keim-

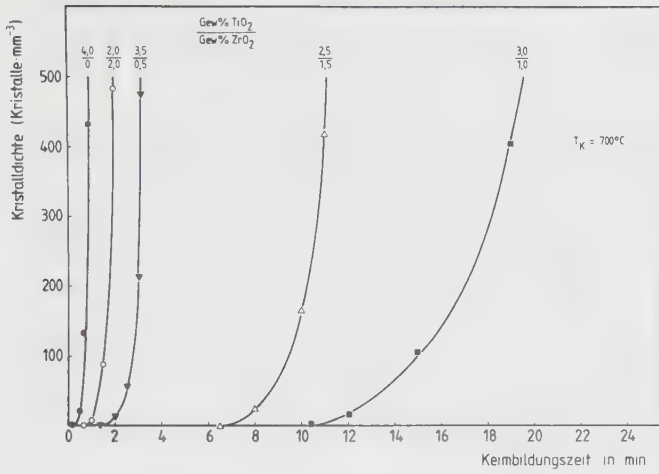


Abbildung 5.31

Keimbildungsisothermen der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -variierten Gläser

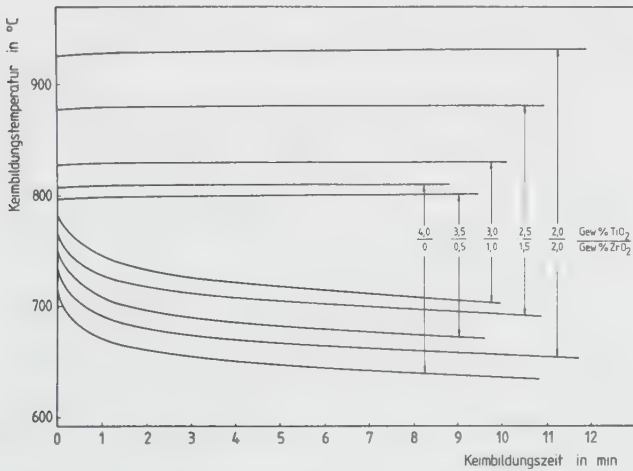


Abbildung 5.32

ZTU-Diagramme ($\rho = 1$ -Dichtelinien) der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -variierten Gläser

bildungsgebiets, wie sie auch in ähnlicher Weise bei den TiO_2 - und ZrO_2 -variieren Gläsern mit der Erhöhung des Anteils jeweils eines Keimbildners beobachtet worden war. Das Glas mit dem $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Gehalt von 1,5 Gew%/2,5 Gew% war bereits wiederum nach dem Abschrecken so stark gekeimt, daß keine Keimbildungsgrenzen bestimmt werden konnten.

Im Gegensatz zu den TiO_2 - und ZrO_2 -Variationen führte die gleichzeitige Konzentrationsveränderung beider Keimbildnerkomponenten zu keiner erkennbaren gegenseitigen Verschiebung der Keimbildungsgebiete auf der Zeitachse. Alle $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -variieren Gläser wiesen in bestimmten, wenn auch verschiedenen breiten Temperaturintervallen Verzögerungszeiten auf, die unterhalb der experimentellen Beobachtungsgrenze lagen.

5.2.1.4. Diskussion

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den keimbildnervariieren Gläsern zeigen, daß die Konzentrationsverringerung jeweils eines der beiden Keimbildneroxide sowohl eine Verlangsamung des Keimbildungsprozesses als auch eine Erniedrigung der oberen Keimbildungsgrenze zur Folge hat. Hieraus resultiert - wie an Hand der ZTU-Diagramme zu erkennen war - eine Versmälerung des kritischen Temperaturintervalls, in dem sehr kurze Verzögerungszeiten vorliegen, und schließlich sogar eine wesentliche Verlängerung der jeweils kürzesten Verzögerungszeit der Gläser. Wie erwähnt, soll ein Glaskeramik-Ausgangsglas im Hinblick auf den Formgebungsprozeß und eine Heißnachverarbeitung sowohl eine möglichst niedrige obere Keimbildungsgrenze als auch möglichst lange Verzögerungszeiten aufweisen. An Hand der obigen Ergebnisse wird deutlich, daß durch eine Verringerung der Anteile eines Keimbildneroxids die Voraussetzung für eine bessere Verarbeitbarkeit des Glases geschaffen werden kann.

Der Austausch beider Keimbildner in gewichtsgleichen Schritten führt dagegen im wesentlichen nur zu Verschiebungen der oberen Keimbildungsgrenze. Die jeweils minimalsten Verzögerungszeiten

bleiben unabhängig vom Keimbildnerverhältnis extrem kurz. Die $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -variieren Gläser sind daher für eine Heißnachverarbeitung wenig geeignet.

Als Ursache für die Abnahme des Keimbildungsvermögens der Gläser mit der Konzentrationsverringerung einer der beiden Keimbildnerkomponenten könnte zunächst die jeweils reduzierte Zahl von Keimbildnerteilchen, die für die Entstehung und das Wachstum der Embryonen verantwortlich sind, angenommen werden, denn eine kleinere Teilchenzahl hat eine Vergrößerung der Diffusionswege zur Folge. Hieraus ergibt sich eine Verringerung der Wahrscheinlichkeit für das Entstehen von Embryonen und dementsprechend eine Verlängerung der Verzögerungszeiten.

Die großen Veränderungen der oberen Keimbildungsgrenze mit der Variation des Anteils eines Keimbildners lassen sich jedoch nicht allein durch die unterschiedliche Zahl der zur Embryobildung befähigten Teilchen im Glas erklären. Wie bei der theoretischen Betrachtung der Keimbildung in Kap. 3.1. erläutert und in Kap. 5.1.1.1. an Glas 1 gezeigt, kommt die an einem Glas beobachtete obere Keimbildungsgrenze durch das Absinken der quasi-stationären Keimbildungsrate unter einen experimentell nicht mehr feststellbaren Wert zustande. An Hand der Keimbildungskurven in den Abbildungen 3.5 und 5.4 wurde deutlich, daß eine signifikante Verschiebung der oberen Keimbildungsgrenze nur möglich ist, wenn sich die quasi-stationären Raten sehr stark verändern. Der Abbildung 5.4 ist beispielsweise zu entnehmen, daß bei Glas 1 für eine Erniedrigung der oberen Keimbildungsgrenze um 20 K eine Abnahme der Keimbildungsraten etwa um den Faktor 10^3 erforderlich ist.

Die quasi-stationäre Keimbildungsrate setzt sich entsprechend Gleichung 3.19 bzw. 3.22 aus exponentiellen und nicht-exponentiellen Termen zusammen. Wie erwähnt, bewirkt nur eine Variation der Größen im Exponenten eine wesentliche Änderung der Keimbildungsrate. Da die Zahl der zur Embryobildung befähigten Teilchen in den vorexponentiellen Term eingeht, kann für eine Änderung der Keimbildungsraten in der oben genannten Größenordnung nicht allein die infolge einer Variation der

Keimbildnerkonzentration unterschiedliche Teilchenzahl verantwortlich sein.

Die Veränderung des Keimbildnergehalts muß daher eine Änderung der Aktivierungsenergien ΔG_D und/oder ΔG_C (s. Gleichung 3.19) bewirken. Die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens ΔG_D ist jedoch - wie die Viskositätsmessungen ergaben (Abbildung 5.25) - von der Konzentration der Keimbildner unabhängig. Aus diesem Grund kommt als Ursache für die Veränderung der Keimbildungsraten und damit für die Verschiebung der oberen Keimbildungsgrenze nur die Veränderung der Keimbildungsenthalpie ΔG_C in Frage.

Nach den Gleichungen 3.3 und 3.5 wird die Keimbildungsenthalpie im wesentlichen durch die Eigenschaften der Embryophase wie z.B. Oberflächenspannung oder Schmelzwärme bestimmt. Da diese Eigenschaften wiederum von der Zusammensetzung und vom Aufbau der Embryonen abhängen, ist eine Veränderung der Keimbildungsenthalpie auf eine Veränderung der Embryophase zurückzuführen. Der Grund für die starke Verschiebung der oberen Keimbildungsgrenze liegt demnach darin, daß unterschiedliche TiO_2 - und ZrO_2 -Konzentrationen die Bildung unterschiedlicher Embryonen zur Folge haben.

Dieser Sachverhalt könnte ein Hinweis für die Richtigkeit der von Müller[42] aufgestellten Hypothese sein (s. Kap. 3.4.), wonach TiO_2 und ZrO_2 wie auch verschiedene andere Keimbildneroxide eine Art Mischkristallbildung eingehen. Zusammen mit den obigen Ergebnissen bedeutet dies, daß in Gläsern mit verschiedenen Keimbildnergehalten nicht jeweils gleichartige Embryonen entstehen, sondern sich je nach dem Konzentrationsverhältnis der Keimbildnerkomponenten zueinander oder dem Verhältnis der Konzentration der Keimbildner zu der anderer Glasbestandteile embryonale Mischkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung und damit auch jeweils unterschiedlicher energetischer Eigenschaften bilden.

Der Vergleich der Ergebnisse der TiO_2 - und ZrO_2 -variieren Gläser zeigte, daß eine Änderung des ZrO_2 -Gehalts die Keimbildung in wesentlich stärkerem Maß beeinflusst als eine

entsprechende Änderung des TiO_2 -Gehalts. An den Gläsern mit gleichzeitiger Variation beider Keimbildneroxide macht sich die stärkere Wirkung des ZrO_2 allerdings erst oberhalb einer bestimmten ZrO_2 -Konzentration bemerkbar, denn ausgehend vom ZrO_2 -freien Glas führte der Austausch von TiO_2 gegen ZrO_2 zunächst zu einer Verringerung des Keimbildungsvermögens. Das deutet an, daß die verwendeten Keimbildneroxide zuerst eine gewisse Mindestkonzentration im Glas erreichen müssen, bevor sie tatsächlich als Keimbildner wirksam werden können. Die Abnahme des Keimbildungsvermögens durch den Ersatz von 0,5 Gew% TiO_2 durch ZrO_2 ist daher wohl allein auf die Reduzierung des TiO_2 -Gehalts zurückzuführen. Der weitere Austausch der Keimbildneroxide hat schließlich entsprechend der stärkeren Keimbildungswirkung des ZrO_2 eine Aufweitung des Keimbildungsgebiets zur Folge. Die stärkere Wirkung des ZrO_2 kommt noch deutlicher zum Ausdruck, wenn berücksichtigt wird, daß beim Austausch in gewichtsgleichen Schritten jeweils ein größerer molarer Anteil TiO_2 durch einen kleineren molaren Anteil ZrO_2 ersetzt wurde (s. Tabelle 4.3, Kap. 4.1.). Trotz einer Reduzierung der Summe der molaren Keimbildnerkonzentration im Glas findet also eine Verstärkung der Keimbildung statt. Aus diesem Verhalten kann geschlossen werden, daß die jeweils geringere ZrO_2 -Variation zu einer wesentlich stärkeren Veränderung der entstehenden Embryophase und damit der Keimbildungsenthalpie führt als die jeweils größere TiO_2 -Variation.¹⁾

1) Eine mögliche Erklärung für die stärkere Wirkung des ZrO_2 als Keimbildner gegenüber TiO_2 könnte in den unterschiedlichen Feldstärken der beiden Kationen Ti^{4+} und Zr^{4+} zu suchen sein. Nach Dietzel[56]scheidet sich das Ti^{4+} -Kation auf Grund seiner relativ hohen Feldstärke (1,25) in der Regel als freies Oxid aus einer silicatischen Schmelze aus, während sich das Zr^{4+} -Kation (Feldstärke 0,78) als Zirkonsilicat ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) ausscheiden kann. Es wäre denkbar, daß ein derartiges Silicat ein effektiverer Keimbildner für weitere aufwachsende Silicatphasen ist als das reine TiO_2 .

5.2.2. Eigenschaften der umgewandelten, keimbildner- variierten Gläser

Aus den bisherigen Untersuchungen der keimbildnervariieren Ausgangsgläser ging hervor, daß durch eine Reduzierung der TiO_2 - oder der ZrO_2 -Konzentration die Voraussetzungen für eine verbesserte Heißnachverarbeitbarkeit der Gläser geschaffen werden können. Trotz der Keimbildnerverringern muß jedoch eine Umwandlung der Ausgangsgläser in jeweils hochwertige, d.h. feinkörnige und transparente Glaskeramiken möglich sein. Im folgenden wurde deshalb untersucht, in welcher Güte sich die keimbildnervariieren Gläser umwandeln ließen.

Als Proben dienten die aus der Schmelze gezogenen Stäbe. Die Temperungen - jeweils Keimbildungs- und Entwicklungsbehandlung - fanden in Muffelöfen statt (s. Kap. 4.3.). Die Beurteilung der Glaskeramikmaterialien erfolgte an Hand von Kristallitgröße und Kristallphasenanteil (s. Kap. 4.4.), Transmission (s. Kap. 4.5.) und thermischer Ausdehnung.

Da die Erniedrigung des TiO_2 - oder ZrO_2 -Gehalts - wie festgestellt - zu einer Verlangsamung des Keimbildungsprozesses führt, war bei den Keramisierungen besonders die Frage von Interesse, wie sich unterschiedliche Keimbildungszeiten auf die Eigenschaften der Glaskeramiken auswirken. Die Gläser wurden daher jeweils verschieden langen Keimbildungsbehandlungen ausgesetzt. Die Keimbildungstemperaturen, die bei jeder einzelnen Keimbildungsbehandlung entsprechend der vorgegebenen Keimbildungszeit zu jeweils bestmöglicher Keimbildung in den Gläsern führten, wurden in Vorversuchen an Glasstäben, die im Gradientenofen gekeimt und anschließend einheitlich entwickelt worden waren, durch visuelle Beurteilung des transparenten Bereichs ermittelt. Wie schon aus dem ZTU-Diagramm von Glas 1 in Abbildung 5.21 (Kap. 5.1.3.) zu erkennen war, so zeigte sich auch hier, daß sich diese Temperaturen mit zunehmender Keimbildungsdauer verringern. Aus Tabelle 5.1 sind die Bedingungen, bei denen die einzelnen Keimbildungsbehandlungen der keimbildnervariieren Gläser

durchgeführt wurden, zu ersehen. Die Entwicklungsbedingungen betrugen bei den Versuchen einheitlich $T_E = 900^\circ\text{C}$, $t_E = 15$ min.

TiO₂-variierte Gläser

t_K \ TiO ₂ (Gew%)	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0
15 min	770	770	770	-	-
30 min	770	770	760	-	-
1 h	-	-	-	760	-
2 h	760	760	740	740	-
4 h	760	-	-	730	740
6 h	-	750	740	-	-
7 h	-	-	-	730	725
16 h	-	-	730	715	715

ZrO₂-variierte Gläser

t_K \ ZrO ₂ (Gew%)	2,0	1,5	1,25	1,0	0,75
15 min	790	770	-	-	-
30 min	790	770	750	-	-
1 h	-	-	740	-	-
2 h	780	760	730	730	-
4 h	780	-	-	725	700
6 h	-	750	720	-	-
7 h	-	-	-	725	690
16 h	-	-	-	720	680

TiO₂/ZrO₂-variierte Gläser

t_K \ TiO ₂ /ZrO ₂ (Gew%)	4,0/0	3,5/0,5	3,0/1,0	2,5/1,5	2,0/2,0	1,5/2,5
15 min	-	-	760	770	760	780
30 min	680	715	750	770	-	-
1 h	670	700	740	-	760	780
2 h	660	700	735	760	760	780
4 h	660	690	730	-	760	780

Tabelle 5.1

Keimbildungstemperaturen (in $^\circ\text{C}$), bei denen die jeweiligen Keimbildungsbehandlungen der keimbildnervariieren Gläser durchgeführt wurden

5.2.2.1. TiO_2 -variierte Gläser

In Abbildung 5.33 sind die Ergebnisse der TiO_2 -variierten Gläser dargestellt. Aus jedem der Teildiagramme geht sowohl die Veränderung der Eigenschaft einer jeden Glaskeramik mit der Keimbildungszeit als auch die Abhängigkeit der jeweiligen Eigenschaften von der Keimbildnerkonzentration hervor.

In den Glaskeramiken mit hohen TiO_2 -Gehalten sind bereits nach kurzer Keimbildungszeit sehr kleine Kristallitgrößen vorhanden, die sich auch mit zunehmender Keimbildungsdauer nur wenig verändern. Die Verringerung des TiO_2 -Gehalts führt zu immer längeren Anlaufzeiten, die zur Einstellung jeweils kleinster, konstanter Kristallitgrößen erforderlich sind. Diese kleinsten, jeweils erreichbaren Kristallitgrößen sind umso größer, je niedriger die TiO_2 -Konzentration der Glaskeramik ist. Das deutet darauf hin, daß die Abnahme des TiO_2 -Gehalts eine Verringerung der maximal im Glas erreichbaren Keimdichte bewirkt. Unter der Annahme, daß für die Entstehung eines jeden Kristallits ein Keim notwendig ist, läßt sich aus den Ergebnissen abschätzen, daß die Reduzierung der TiO_2 -Konzentration von 3,0 auf 1,0 Gew% eine Verringerung der maximalen Keimdichte etwa um den Faktor 10 zur Folge hat.

Der Anteil der Kristallphase - es handelt sich wie auch nachfolgend bei den anderen Glaskeramiken um Hochquarz-Mischkristallphase - nimmt mit fortschreitender Keimbildungszeit bei allen Glaskeramiken geringfügig ab. Stärker ist der Einfluß des TiO_2 -Gehalts auf die Menge der sich ausbildenden Kristallphase, denn die Abnahme der TiO_2 -Konzentration führt zu einer deutlichen Vergrößerung des Kristallphasenanteils. So zeichnet sich beispielsweise die Glaskeramik mit 1,0 Gew% gegenüber der mit 3,0 Gew% um einen annähernd 10% höheren Volumenanteil an Kristallphase aus.

Aus den Transmissionsergebnissen geht hervor, daß die Glaskeramiken mit hohem TiO_2 -Gehalt ebenso wie auch schon bei den Kristallitgrößen sehr schnell einen Sättigungswert erreichen, während bei den Glaskeramiken mit 2,0 und 1,5 Gew% TiO_2 jeweils

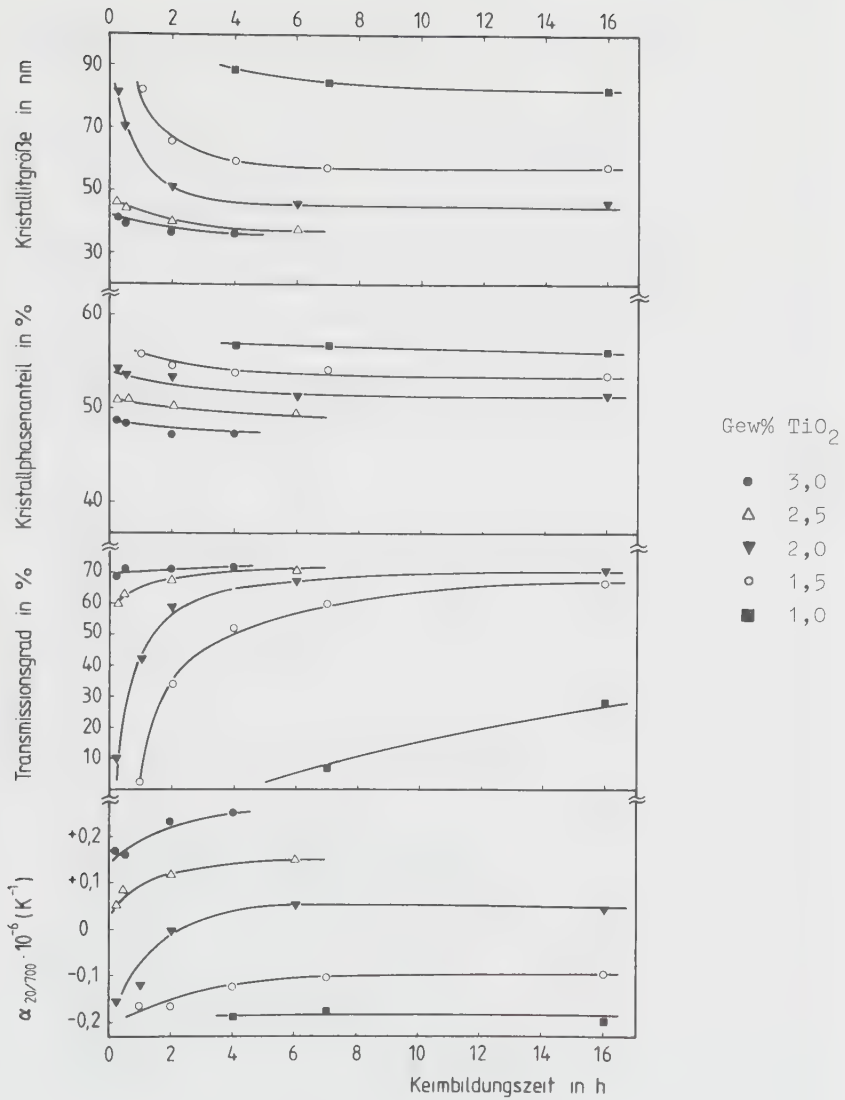


Abbildung 5.33

Eigenschaften der TiO_2 -variieren Glaskeramiken in Abhängigkeit von der Keimbildungszeit

längere Anlaufzeiten auftreten. Die Transparenz dieser Glaskeramiken erreicht jedoch - anders als im Fall der Kristallitgrößen - ähnlich hohe Werte wie die der Glaskeramiken mit höheren TiO_2 -Anteilen. An der Glaskeramik mit 1,0 Gew% TiO_2 war erst nach einigen Stunden Transmission feststellbar; selbst nach einer Keimbildungszeit von 16 Stunden zeigte diese Glaskeramik noch eine starke Trübung.

Die Ausdehnungskoeffizienten steigen anfangs mit zunehmender Keimbildungszeit an bzw. verschieben sich in Richtung zu positiveren Werten. Sie erreichen dann ebenfalls ein jeweils konstantes Niveau. Auffallend ist die relativ starke Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten mit steigendem TiO_2 -Gehalt. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, daß die jeweilige Erhöhung der TiO_2 -Konzentration um 0,5 Gew% einen Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten um den Betrag von etwa $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zur Folge hat.

5.2.2.2. ZrO_2 -variierte Gläser

Die Eigenschaften der ZrO_2 -variierten Glaskeramiken sind in Abbildung 5.34 wiedergegeben.

Die Ergebnisse unterscheiden sich in ihrer Tendenz nur wenig von denen der TiO_2 -variierten Glaskeramiken. Einerseits sind mit abnehmendem ZrO_2 -Gehalt ebenso immer längere Anlaufzeiten erforderlich, um konstante Eigenschaftswerte zu erhalten, andererseits verändern sich auch die Eigenschaften der Glaskeramiken mit der Variation des ZrO_2 -Gehalts in ähnlicher Weise wie mit der des TiO_2 -Gehalts. Wie bereits aus dem Vergleich der ZTU-Diagramme der TiO_2 - und ZrO_2 -variierten Gläser deutlich wurde (s. Abb. 5.26 und 5.29), so zeigen auch das Umwandlungsverhalten dieser Gläser und die Eigenschaften der Glaskeramiken, daß Veränderungen der TiO_2 - und der ZrO_2 -Konzentration das Keimbildungsvermögen des Ausgangsglases in gleicher Weise beeinflussen, zugleich aber die Wirkung von Variationen des ZrO_2 -Gehalts auf die Keimbildung wesentlich größer ist als die von Variationen des TiO_2 -Gehalts.

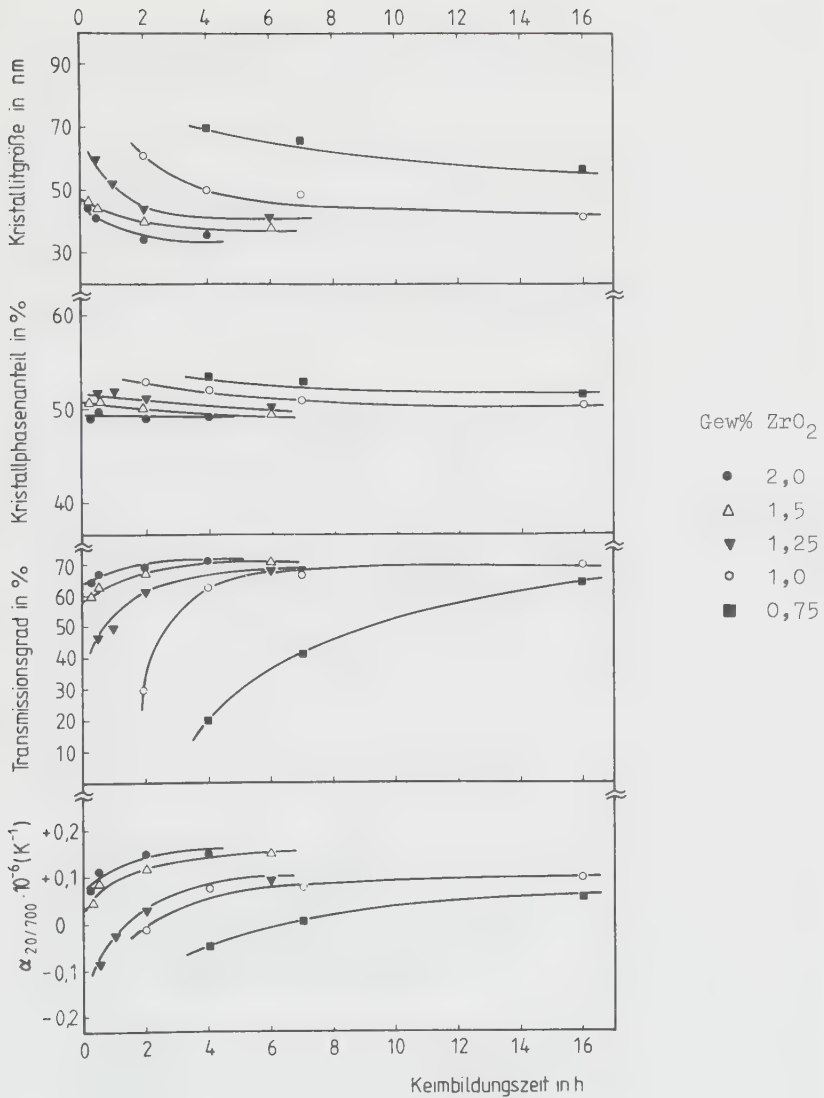


Abbildung 5.34

Eigenschaften der ZrO_2 -variierteren Glaskeramiken in Abhängigkeit von der Keimbildungszeit

5.2.2.3. $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -variierte Gläser

Abbildung 5.35 zeigt die Ergebnisse der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -variierten Glaskeramiken.

Wie die ZTU-Diagramme der entsprechenden Gläser (Abb. 5.32) durch ihre gegenseitige Verschiebung auf der Zeitachse vermuten ließen, ist der Einfluß der Keimbildungsdauer auf die Eigenschaften der Glaskeramiken wesentlich geringer als bei den TiO_2 - und ZrO_2 -variierten Glaskeramiken. Aus diesem Grund wurden die Eigenschaften der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -variierten Glaskeramiken nur über eine Keimbildungszeit von maximal 4 Stunden verfolgt.

Die Kristallitgrößen und die Transmissionswerte lassen erkennen, daß nur bei den Glaskeramiken, die ein höheres $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Verhältnis besitzen, deutliche Anlaufzeiten auftreten. Auch bei diesen Glaskeramiken werden jedoch nach jeweils genügend langer Keimbildungsbehandlung dieselben Kristallitgrößen und Transmissionsgrade wie bei den Glaskeramiken mit geringerem $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Verhältnis erreicht.

Die Unterschiede im Kristallphasenanteil zwischen den einzelnen Glaskeramiken waren sehr unregelmäßig. Es ließ sich jeweils keine systematische Abhängigkeit des Kristallphasenanteils von der Keimbildungszeit oder der Keimbildnerkonzentration feststellen. Die Meßwerte aller Glaskeramiken liegen in dem schraffiert gezeichneten Bereich.

Bei den Ausdehnungskoeffizienten traten ebenfalls stärkere Schwankungen auf. Dennoch ist zu erkennen, daß die Ausdehnungskoeffizienten sowohl mit fortschreitender Keimbildungszeit - ähnlich wie bei den TiO_2 - und ZrO_2 -variierten Glaskeramiken beobachtet - als auch mit zunehmendem Keimbildneraustausch zugunsten des ZrO_2 ansteigen.

An Hand der Abhängigkeit der Eigenschaften der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -variierten Glaskeramiken von der Keimbildungsdauer und der Keimbildnerkonzentration wird deutlich, daß der zunehmende Ersatz von TiO_2 durch ZrO_2 eine Erhöhung des Keimbildungsvermögens der Ausgangsgläser zur Folge hat. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Keimbildungs-

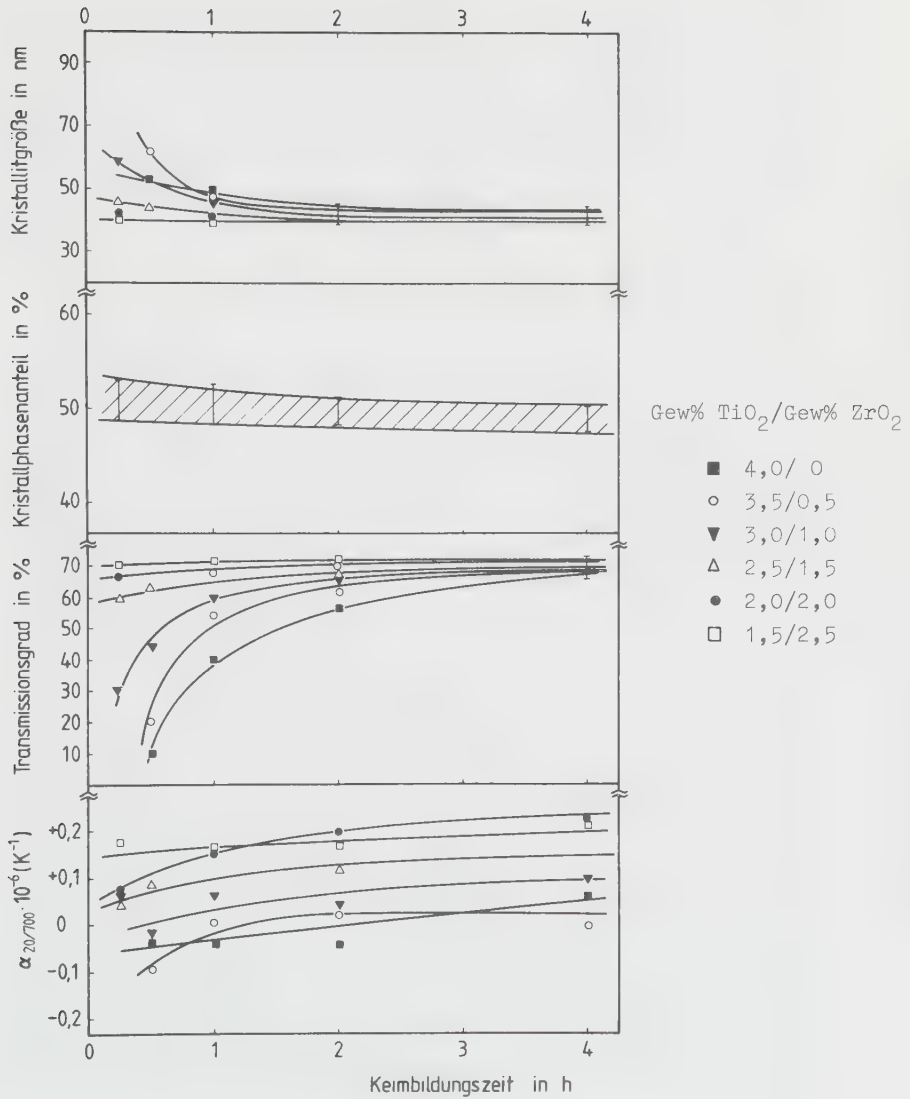


Abbildung 5.35

Eigenschaften der TiO₂/ZrO₂-variieren Glaskeramiken in Abhängigkeit von der Keimbildungszeit

untersuchungen der entsprechenden Gläser (Kap. 5.2.1.3.), aus denen hervorging, daß - sofern eine bestimmte ZrO_2 -Mindestkonzentration überschritten ist - zunehmender Austausch von TiO_2 gegen ZrO_2 trotz der damit verbundenen Abnahme der Summe der molaren Keimbildneranteile zu einer Aufweitung des Keimbildungsgebiets und einer Beschleunigung des Keimbildungsprozesses führt.

5.2.2.4. Diskussion

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß eine Variation der Keimbildnerkonzentration sowohl die Glaskeramikeigenschaften als auch die Keimbildungsdauer, die jeweils zur Einstellung dieser Eigenschaften notwendig ist, verändern kann. Die Zunahme der Anlaufzeiten mit der Verringerung des Keimbildungsvermögens der Gläser hat ihre Ursache in dem mit abnehmendem Keimbildungsvermögen immer langsamer erfolgenden Keimbildungsprozeß (s. Kap. 5.2.1.); die unterschiedlichen Eigenschaften der Glaskeramiken sind vermutlich auf die verschiedenen Keimdichten zurückzuführen, die - wie die Kristallitgrößen der TiO_2 - und ZrO_2 -variieren Glaskeramiken andeuten - je nach Keimbildnergehalt im Glas maximal erreicht werden.

Aus dem Vergleich der Abhängigkeiten der Kristallitgrößen und der Transmissionsgrade von der Keimbildungszeit und der Keimbildnerkonzentration wird der in Kap. 4.5. beschriebene, enge Zusammenhang zwischen der Größe der Kristallite und der Transparenz der Glaskeramiken deutlich. Es fällt allerdings auf, daß bei den Glaskeramiken mit jeweils verringerten TiO_2 - oder ZrO_2 -Gehalten nach jeweils genügend langer Keimbildungsdauer ähnlich hohe Transmissionswerte wie bei den Glaskeramiken mit höheren Keimbildneranteilen erreicht werden, während sich die Kristallitgrößen - wie besonders bei den TiO_2 -variieren Glaskeramiken zu erkennen ist - nicht annähern.

Der Grund für diese Diskrepanz könnte einerseits - wie bereits in Kap. 4.5. erläutert - in einer Veränderung der Brechungsindexunterschiede zwischen Glas- und Kristallphase liegen,

andererseits muß jedoch auch berücksichtigt werden, daß es sich bei der röntgenographisch ermittelten Kristallitgröße um eine mittlere Kristallitgröße handelt. Es ist durchaus möglich, daß in Glaskeramiken, bei denen gleiche mittlere Kristallitgrößen festgestellt werden, unterschiedliche Kristallitgrößenverteilungen vorliegen. Da die großen Kristallite der jeweiligen Verteilungen die Lichtdurchlässigkeit stärker beeinträchtigen als die kleinen (s. Gleichung 4.1), könnten die Unterschiede in der Transmission bei den Glaskeramiken, die gleiche mittlere Kristallitgrößen aufweisen, die Folge jeweils verschieden breiter Kristallitgrößenverteilungen sein.

Auffallend ist bei den TiO_2 - und ZrO_2 -variieren Glaskeramiken die Abnahme des Kristallphasenanteils sowohl mit zunehmender Keimbildungszeit als auch mit Erhöhung der Keimbildnergehalte. Das bedeutet, daß jeweils eine Verstärkung der Keimbildung im Glas, d.h. eine Erhöhung der Keimzahl, zu einer Verringerung des Kristallphasenanteils der Glaskeramik führt. Eine mögliche Erklärung für diesen Zusammenhang könnte sein, daß sich mit zunehmender Keimbildung im Glas und infolgedessen mit zunehmender Dichte der bei der Entwicklungsbehandlung entstehenden Kristallite vermehrt einzelne, voneinander isolierte Bezirke aus Glasphase bilden. Es ist denkbar, daß Teilchen, die zum Aufbau der Kristallphase beitragen, in solchen Bezirken eingeschlossen sind, wodurch der Transport der Teilchen und damit die Ausbildung der Kristallphase - zumindest innerhalb der vorgegebenen Entwicklungsdauer von 15 Minuten - behindert ist. In ergänzenden Untersuchungen wäre zu prüfen, ob die Verringerung des Kristallphasenanteils infolge derartiger Behinderungen durch längere Entwicklungsbehandlungen ausgeglichen werden kann, und sich demnach die Kristallphasengehalte der verschieden stark gekeimten Glaskeramiken einem gemeinsamen Wert nähern.

In ähnlicher Weise wie sich der Kristallphasenanteil mit zunehmender Keimbildung im Glas verringert, verschieben sich die Ausdehnungskoeffizienten mit zunehmender Keimbildung in

Richtung zu positiven Werten. Da der Ausdehnungskoeffizient der vorliegenden Glaskeramiken - wie in Kap. 2.2. erläutert - durch das Verhältnis der Volumenanteile der Hochquarz-Mischkristallphase, die eine negative thermische Ausdehnung besitzt, und der Glasphase mit positiver Ausdehnung bestimmt wird, ist der Ausdehnungskoeffizient der Glaskeramiken umso positiver, je weniger Kristallphase in der Glaskeramik vorliegt. Hieraus wird deutlich, daß die Veränderungen des Ausdehnungskoeffizienten mit der Keimbildungszeit und dem Keimbildnergehalt der Gläser im wesentlichen auf die jeweiligen Veränderungen des Kristallphasenanteils zurückzuführen sind.

Die Untersuchungen der Eigenschaften der keimbildnervariierten Glaskeramiken haben gezeigt, daß sich auch die Gläser, die einen gegenüber der ursprünglichen Keimbildnerkonzentration von 2,5 Gew% TiO_2 und 1,5 Gew% ZrO_2 geringfügig veränderten bzw. reduzierten Keimbildneranteil besitzen, in Glaskeramiken mit geringen Kristallitgrößen, hoher Transparenz und Ausdehnungskoeffizienten nahe null umwandeln lassen. Eine Verringerung des Keimbildungsvermögens der Ausgangsgläser durch eine Veränderung der Keimbildnergehalte kann dabei durch eine entsprechend längere Keimbildungsbehandlung ausgeglichen werden. Erst bei jeweils stärkeren Variationen der Keimbildneranteile treten trotz genügend langer Keimbildungszeiten in zunehmendem Maße Eigenschaftverschlechterungen der Glaskeramiken auf. Zusammen mit den Ergebnissen der Keimbildungsuntersuchungen der keimbildnervariierten Gläser in Kap. 5.2.1., aus denen hervorging, daß die Verringerung der Konzentration einer der beiden Keimbildnerkomponenten TiO_2 und ZrO_2 zu einer Verlangsamung des Keimbildungsprozesses und damit zu einer Verlängerung der Verzögerungszeiten führt, wird deutlich, daß bei den in dieser Arbeit untersuchten Glaskeramik-Ausgangsgläsern die Möglichkeit besteht, durch eine geeignete Reduzierung des TiO_2 - oder ZrO_2 -Gehalts das Keimbildungsvermögen gemäß den beiden in Kap. 2.3. genannten gegenläufigen Forderungen an die Keimbildung eines für eine Heißnachverarbeitung

geeigneten Ausgangsglases so einzustellen, daß einerseits die Keimbildungsneigung so gering ist, daß durch ein schnelles Aufheizen des Glases keine Keimbildung verursacht wird, andererseits aber doch so stark ist, daß bei der anschließenden Keramisierung des Glases eine hochwertige Glas-keramik erhalten werden kann.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Keimbildung und das Kristallwachstum in drei Ausgangsgläsern handelsüblicher $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glaskeramiken sowie der Einfluß von Konzentrationsänderungen der Keimbildneroxide TiO_2 und ZrO_2 auf das Keimbildungsverhalten eines Ausgangsglases und die Eigenschaften der Glaskeramik untersucht. Der Keimbildung wurde auf Grund ihrer größeren Bedeutung bei der Kristallisation der Gläser der breitere Raum gewidmet.

Zunächst erfolgte eine Darstellung der theoretischen Grundlagen des Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozesses. Hierbei wurde deutlich, daß die Keimbildung in hochviskosen Schmelzen kein stationärer Vorgang entsprechend den Vorstellungen der klassischen Keimbildungstheorie ist, sondern in entscheidendem Maße durch nicht-stationäre Effekte gekennzeichnet ist.

Die Keimbildungs- und Kristallwachstumsuntersuchungen erfolgten nach der Keimentwicklungsmethode mit Hilfe einer automatisierten Apparatur. Kleine Glasproben wurden zuerst einer Keimbildungsbehandlung und daran anschließend einer Entwicklungsbehandlung bei höheren Temperaturen unterzogen, damit die Keime zu mikroskopisch sichtbaren Kristallen wachsen konnten.

An Hand der Abhängigkeit der beobachteten Kristalldichte im Glas von der Keimbildungsdauer - den sogenannten Keimbildungsisothermen - war der nicht-stationäre Verlauf der Keimbildung zu erkennen. Die Keimbildungsraten erreichten erst nach einer Verzögerungszeit, während der noch keine Keimbildung festzustellen war, sowie einem Übergangsbereich mit ansteigender Rate einen konstanten Wert. Diese konstanten, quasi-stationären Keimbildungsraten konnten nur bei Temperaturen nahe der oberen Keimbildungsgrenze bestimmt werden, bei denen sich der quasi-stationäre Zustand schnell einstellte. Mit abnehmender Temperatur verstärkten sich die nicht-stationären Effekte wegen der Zunahme der Viskosität

des Glases. Das Temperaturintervall, in dem Keimbildung beobachtet wurde, verbreiterte sich mit zunehmender Keimbildungszeit, indem sich die untere Keimbildungsgrenze zu niedrigeren Temperaturen verschob. Die obere Keimbildungsgrenze war dagegen nahezu konstant.

Aus den Daten der jeweiligen Keimbildungsisothermen ließ sich für jedes Ausgangsglas ein Zeit-Temperatur-Umwandlung-(ZTU)-Diagramm aufstellen, aus dem die gleichzeitige Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Keimbildung hervorging. Die Begrenzungslinie des Keimbildungsgebiets ist durch diejenigen Zeit/Temperatur-Bedingungen der Keimbildung gegeben, die jeweils zur Entstehung des ersten wirksamen Keims führten. Die Kenntnis dieser Begrenzungslinie ist für die Verarbeitung des Ausgangsglases - wie Formgebung und Heißnachverarbeitung - von entscheidender Bedeutung.

Die Verzögerungszeiten sind keine Materialkonstanten der Gläser, sondern hängen von den experimentellen Versuchsbedingungen ab. Dies zeigten Keimbildungsuntersuchungen, bei denen unterschiedliche Entwicklungstemperaturen gewählt und Gläser mit verschiedenen Temperaturvorgeschichten verwendet wurden. Je niedriger die Entwicklungstemperatur und je niedriger die Vorbehandlungstemperaturen der Gläser waren, desto kürzere Verzögerungszeiten traten auf.

Bei der Untersuchung des Kristallwachstums einzelner Volumen-kristalle wurde in allen Gläsern eine lineare Zunahme der Kristallgröße mit der Zeit festgestellt. Die maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten traten bei Temperaturen nahe 1100°C auf und betrugen jeweils etwa $10 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$.

Um Hinweise auf die Kristallwachstumsbedingungen bei der Keramisierung der Ausgangsgläser zu erhalten, wurde an unterschiedlich stark gekeimten Gläsern die Zunahme des Kristallphasenanteils mit der Entwicklungszeit bestimmt. Es zeigte sich, daß unabhängig von der Keimdichte im Glas jeweils ein einheitlicher, maximaler Kristallphasengehalt erreicht wurde. Die zum Erreichen dieses höchsten Umwandlungsgrades notwen-

dige Behandlungsdauer verkürzte sich mit zunehmender Temperatur sowie mit der Zunahme der im Glas vorhandenen Keimdichte.

Um diejenigen Keimbildungsbedingungen zu erhalten, die zu einer optimalen Umwandlung der Gläser führten, wurde an verschiedenen gekeimten Glaskeramiken die Transmission bestimmt. Das Temperaturintervall, in dem Transparenz zu beobachten war, verbreiterte sich mit zunehmender Keimbildungszeit in ähnlicher Weise wie der Keimbildungsbereich, indem sich die untere Begrenzung zu tieferen Temperaturen verschob. Je niedriger die Keimbildungstemperaturen lagen, desto längere Keimbildungszeiten waren erforderlich, um den maximalen Transmissionsgrad zu erreichen. Oberhalb einer bestimmten Temperatur konnte auf Grund zu kleiner Keimbildungsraten nur geringe bzw. gar keine Transmission festgestellt werden.

An zwei Ausgangsgläsern wurde mit Hilfe der Differentialthermoanalyse nach der Methode von Marotta et al. [48] die Keimbildung untersucht. Aus dem Vergleich der DTA-Ergebnisse mit den bisherigen Keimbildungsergebnissen ging bei einem der beiden Gläser eine gute, qualitative Übereinstimmung der Temperaturbereiche, in denen jeweils Keimbildung stattgefunden hatte, hervor. Beim zweiten Glas konnten dagegen aus den DTA-Untersuchungen keine Rückschlüsse auf das Keimbildungsverhalten gezogen werden.

Die Keimbildnervariationen erfolgten sowohl durch Konzentrationsänderungen jeweils eines der beiden Keimbildneroxide als auch durch gegenseitigen Austausch beider Keimbildner. Die Konzentrationsverringerung jeweils eines Keimbildners bewirkte eine deutliche Verlangsamung des Keimbildungsprozesses. Hieraus resultierten längere Verzögerungszeiten sowie niedrigere obere Keimbildungsgrenzen, und infolgedessen eine Verkleinerung des gesamten Keimbildungsgebiets. Die Wirkung von Variationen des ZrO_2 -Gehalts erwies sich als wesentlich stärker als entsprechende Variationen des TiO_2 -Gehalts. Der Austausch der Keimbildneroxide gegeneinander

hatte keine so signifikanten Veränderungen der Verzögerungszeiten bzw. der Größe des Keimbildungsgebiets zur Folge.

Die keimbildnervariierten Glaskeramiken wurden an Hand von Röntgenbeugungsdaten, Transmission und thermischer Ausdehnung charakterisiert. Je stärker die Konzentration jeweils eines Keimbildneroxids verringert wurde, desto längere Keimbildungsbehandlungen waren erforderlich, um jeweils konstante Eigenschaften der Glaskeramiken zu erhalten. Diese Eigenschaften hingen deutlich von der Höhe der Keimbildneranteile im Glas ab. Der gegenseitige Austausch der Keimbildner führte nur in geringem Maß zu Veränderungen der Glaskeramikeigenschaften.

Die Untersuchungen an den keimbildnervariierten Ausgangsgläsern zeigten, daß sich auch Ausgangsgläser, die im Hinblick auf eine bessere Verarbeitbarkeit einen geringfügig reduzierten Keimbildnergehalt besitzen, in hochwertige Glaskeramiken umwandeln lassen.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Tammann, G.
Der Glaszustand
L. Voss Verlag, Leipzig 1933
- [2] Smoke, E.J.
Ceramic compositions having negative linear thermal expansion
J. Amer. Ceram. Soc. 34 (1951) 235-239
- [3] Tscherry, V., Schulz, H., Czank, M.
Thermische Ausdehnung der Gitterkonstanten von β -Eukryptit-Einkristallen
Ber. Dt. Keram. Ges. 49 (1972) 5
- [4] Ostertag, W., Fischer, G.R., Williams, J.P.
Thermal expansion of synthetic β -spodumene and β -spodumene-silica solid solutions
J. Amer. Ceram. Soc. 51 (1968) 651-654
- [5] Müller, G.
Mischkristallprobleme in glaskeramischen Systemen
Fortschr. Miner. 52 (1975) 182-192
- [6] Petzoldt, J.
Metastabile Mischkristalle mit Quarzstruktur im Oxidsystem $\text{Li}_2\text{O-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
Glastechn. Ber. 40 (1967) 385-396
- [7] Petzoldt, J.
Untersuchungen an transparenten, metastabile Quarz-Mischkristalle enthaltenden Glaskeramiken
Glastechn. Ber. 43 (1970) 127-137
- [8] Petzoldt, J.
Der Einbau von P_2O_5 in metastabile Mischkristalle mit Quarzstruktur des Grundsystems $\text{Li}_2\text{O-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
Glastechn. Ber. 41 (1968) 181-189
- [9] Tammann, G.
Kristallisieren und Schmelzen
Barth, Leipzig 1903
- [10] Tammann, G.
Aggregatzustände
L. Voss Verlag, 2. Aufl., Leipzig 1923
- [11] Kleber, W.
Keimbildung und Kristallwachstum in Gläsern
Silikattechn. 13 (1962) 5-10
- [12] Stookey, S.D.
Catalyzed crystallisation of glass in theory and practice
Glastechn. Ber., Sonderband 32K (1959) Heft V

- [13] Volmer, M., Weber, A.
Keimbildung in übersättigten Gebilden
Z. Phys. Chemie 119 (1926) 227
- [14] Becker, R., Döring, W.
Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten
Dämpfen
Ann. Physik 24 (1935) 719-752
- [15] Turnbull, D., Fisher, J.C.
Nucleation rate in condensed systems
J. Chem. Phys. 17 (1949) 71
- [16] Christian, J.W.
The theory of transformations in metals and alloys, Part I
Pergamon Press, 2nd edition, Oxford 1975
- [17] Toshev, S., Gutzow, I.
Time lag in heterogeneous nucleation due to nonstationary
effects
Phys. stat. sol. 21 (1967) 683-691
- [18] Toshev, S., Gutzow, I.
Nichtstationäre Keimbildung: Theorie und Experiment
Kristall und Technik 7 (1972) 43-73
- [19] James, P.F.
Nucleation in glass-forming systems - a review
in: Nucleation and crystallisation in glasses,
Advances in ceramics, Vol. 4
The Amer. Ceram. Soc. 1982
- [20] Matusita, K., Tashiro, M.
Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses
J. Non-Cryst. Sol. 11 (1973) 471-484
- [21] Volmer, M.
Kinetik der Phasenbildung
T. Steinkopf Verlag, Dresden 1939
- [22] Rowlands, E.G., James, P.F.
Analysis of steady state crystal nucleation rates in
glasses, Part I + II
Phys. Chem. Glasses 20 (1979) 1-14
- [23] James, P.F.
Kinetics of crystal nucleation in lithium silicate glasses
Phys. Chem. Glasses 15 (1974) 95-105
- [24] Neilson, G.F., Weinberg, M.C.
A test of classical nucleation theory: Crystal nucleation
of lithium disilicate glass
J. Non-Cryst. Sol. 34 (1979) 137-147

- [25] Zeldovich, J.B.
On the theory of new phase formation
Acta physicochim. URSS 18 (1943) 1-22
- [26] Frenkel, J.
Kinetic theory of liquids
Oxford University Press 1946
- [27] Kashchiev, D.
Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics
Surface Science 14 (1969) 209-220
- [28] Gutzow, I.
Zur Aktivität der Keimbildner bei der initiierten Kristallisation glasbildender Schmelzen
Glastechn. Ber. 46 (1973) 219-225
- [29] Gutzow, I., Toshev, S., Marinov, M., Popov, E.
Mechanismus der nicht-stationären Keimbildung und des Kristallwachstums in einem Modellglas
Kristall u. Technik 8 (1968) 337-354
- [30] Gutzow, I.
Induced crystallisation of glass-forming systems:
A case of transient heterogeneous nucleation, Part I
Contemp. Phys. 21 (1980) 121-137
- [31] Fletcher, N.H.
Size effects in heterogeneous nucleation
J. Chem. Phys. 29 (1958) 572-576
- [32] McMillan, P.W.
Glass-ceramics
Academic Press, 2nd edition, London 1979
- [33] Vogel, W.
Struktur und Kristallisation der Gläser
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1965
- [34] Hillig, W.B.
A theoretical and experimental investigation of nucleation leading to uniform crystallisation of glass
in: Symposium on nucleation and crystallisation in glasses and melts
The Amer. Ceram. Soc. 1962
- [35] Maurer, R.D.
Crystal nucleation in a glass containing titania
J. Appl. Phys. 33 (1962) 2132
- [36] Doherty, P.E., Lee, D.W., Davis, R.S.
Direct observation of the crystallisation of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -glasses containing TiO_2
J. Amer. Ceram. Soc. 50 (1967) 77-80

- [37] Beall, G.H., Duke, D.A.
Transparent glass-ceramics
J. Mat. Sci. 4 (1969) 340-352
- [38] Neilson, G.F.
Nucleation and crystallisation in ZrO_2 -nucleated glass-ceramics systems
in: Advances in nucleation and crystallisation in glasses, Symposium of the Glass Division of the Amer. Ceram. Soc., edited by L.L. Hench and S.W. Freiman, 1971
- [39] Sack, W., Scheidler, H.
Einfluß der Keimbildner TiO_2 und ZrO_2 auf die sich ausscheidenden Kristallphasen bei der Bildung von Glaskeramik
Glastechn. Ber. 39 (1966) 126-130
- [40] Scheidler, H., Sack, W.
Die unterschiedliche Wirkung der Keimbildner TiO_2 und ZrO_2 auf das Kristallisationsverhalten eines Lithium-Aluminium-Silicat-(Glaskeramik-) Glases
Vortrag auf dem 9. Intern. Glaskongreß in Versailles, 1971
- [41] Stewart, D.R.
 TiO_2 and ZrO_2 as nucleants in a lithia aluminosilicate glass-ceramic
in: Advances in nucleation and crystallisation in glasses, Symposium of the Glass Division of the Amer. Ceram. Soc., edited by L.L. Hench and S.W. Freiman, 1971
- [42] Müller, G.
Zur Wirkungsweise von Gemischen oxidischer Keimbildner in Glaskeramik des Hochquarz-Mischkristalltyps
Glastechn. Ber. 45 (1972) 189-194
- [43] Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R.
Introduction to ceramics
John Wiley & Sons, 2nd edition, New York 1976
- [44] Gonzales-Oliver, C.J.R., Johnson, P.S., James, P.F.
Influence of water content on the rates of crystal nucleation and growth in lithia-silica and soda-lime-silica glasses
J. Mat. Sci. 14 (1979) 1159-1169
- [45] Heinze, R.
Diplomarbeit
Inst. für Werkstoffwissenschaften III, Universität Erlangen-Nürnberg, 1971
- [46] Pohl, R.W.
Optik und Atomphysik
Springer Verlag, 13. Auflage, Berlin 1976

- [47] Scholze, H.
Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften
Springer Verlag, 2. Auflage, Berlin 1977
- [48] Marotta, A., Saiello, S., Branda, F., Buri, A.
Nucleation and crystal growth in $2\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ -glass,
a DTA study
Verres Réfract. 35 (1981) 477-480
- [49] Marotta, A., Buri, A., Branda, F., Saiello, S.
Nucleation and crystallisation of $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ -glass,
a DTA study
in: Nucleation and crystallisation in glasses,
Advances in ceramics, Vol. 4
The Amer. Ceram. Soc. 1982
- [50] Borchardt, H.J., Daniels, F.
The application of differential thermal analysis to
the study of reaction kinetics
J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957) 41-45
- [51] Augis, J.A., Bennett, J.E.
Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous
solid state reactions using a modification of the
Kissinger method
J. Therm. Anal. 13 (1978) 283-292
- [52] Fokin, V.M., Kalinina, A.M., Filipovich, V.N.
Nucleation in silicate glasses and effect of preliminary
heat treatment on it
J. Crystal Growth 52 (1981) 115-121
- [53] Kalinina, A.M., Fokin, V.M., Filipovich, V.N.
The crystal nucleation induction period in $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ -
glass and its temperature dependence
Fiz. Khim. Stekla 3 (1977) 122-129
- [54] Uhlmann, D.R.
Crystal growth in glass-forming systems - a review
in: Advances in nucleation and crystallisation in glasses,
Symposium of the Glass Division of the Amer. Ceram. Soc.,
edited by L.L. Hench and S.W. Freiman, 1971
- [55] Zdaniewski, W.A.
Microstructure and kinetics of crystallisation of
 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -glass-ceramics
J. Amer. Ceram. Soc. 61 (1978) 199-204
- [56] Dietzel, A.H.
Emaillierung
Springer Verlag, Berlin 1981

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde bei den Schott Glaswerken, Mainz, angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt

der Leitung des Zentralbereichs Forschung und Entwicklung der Schott Glaswerke für die Ermöglichung der Durchführung dieser Arbeit und die Bereitstellung der notwendigen Mittel,

Herrn Prof. Dr. H.A. Schaeffer vom Institut für Werkstoffwissenschaften (Lehrstuhl Glas und Keramik) der Universität Erlangen-Nürnberg für die Hilfe bei der Kontaktaufnahme zu den Schott Glaswerken sowie für die Betreuung und stetige Förderung der Arbeit,

Herrn Dr. habil. W. Pannhorst, Leiter der Abteilung Entwicklung Glaskeramik, für die intensive Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit und die ständige Bereitschaft zu wertvollen Diskussionen,

allen Mitarbeitern der Hauptabteilung Entwicklung Technisches Glas unter Leitung von Herrn Dr. Kiefer, besonders Herrn Dipl. Min. Müller, Leiter der Abteilung Thermoanalytik, für die Bereitstellung der Meßapparaturen und die hilfreiche Unterstützung, sowie Herrn Gaschler für die Herstellung der Versuchsschmelzen und für zahlreiche praktische Ratschläge,

allen weiteren Mitarbeitern der Schott Glaswerke, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, besonders Herrn Dr. Rodek für die Röntgenbeugungsanalysen und viele fördernde Gespräche, Herrn Haspel (Optisches Labor) und Frau Manns (Physikalisches Labor) für die Durchführung verschiedener Untersuchungen; ferner Frl. Weiter aus dem Konstruktionsbüro, Frl. Licznar aus dem Photolabor und Frau Meyer-Erlach aus der Bibliothek.

Schließlich danke ich allen denen, insbesondere meiner Frau, die mich durch ihren Zuspruch ermutigt haben.

Lebenslauf

- 18.3.1955 geboren in Essen
- 1961-1965 Volksschule in Essen
- 1965-1966 Humboldt-Gymnasium in Essen
- 1966-1974 Marie-Therese-Gymnasium in Erlangen
- 1974 Abitur
- 1974-1975 Grundwehrdienst
- 1975-1981 Studium der Werkstoffwissenschaften
an der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
mit Schwerpunkt Glas und Keramik
- 1980 Diplom-Hauptprüfung
- 1981-1984 Doktorand bei den Schott Glaswerken, Mainz
Zentralbereich Forschung und Entwicklung

Druck: Copy Center 2000
Obere Karlstraße 30
8520 Erlangen